



VNIVERSITAT
DE VALÈNCIA

Creixement del MgCdO : un nou aliatge ternari d'òxids II-VI

Tesi Doctoral:

Lluís Manel GUIA I MARTÍN

Director:

Dr. Vicente MUÑOZ SANJOSÉ

València, 2017



VNIVERSITAT
ID VALÈNCIA

En Vicente Muñoz Sanjosé,

Catedràtic de Física Aplicada
Universitat de València

INFORMA:

Que la present memòria “Creixement del MgCdO: un nou aliatge ternari d'òxids II-VI” ha estat realitzada sota la seua direcció al Departament de Física Aplicada de la Universitat de València pel Graduat en Física En Lluís Manel Guia i Martín, i que constitueix la seua Tesi per a optar al grau de Doctor en Física.

I per a que així conste, en compliment de la legislació vigent, presenta a la Universitat de València la referida Tesi Doctoral.

Burjassot, a 25 de maig de 2017

Signat: Vicente Muñoz Sanjosé

Com sempre, a Laura

*A la meua família,
i en record especial a l'abuela Pilar*

*Pel que fa a la ciència, l'autoritat d'un miler
no és superior a l'humil raonament d'una sola persona.*

Galileu Galilei

Agraïments

És, potser, el moment d'enfrontar-se al paper en blanc amb la intenció d'expressar els sentiments de gratitud cap a tots aquells que han format part d'aquest llarg camí, el més difícil de tots els del procés d'escriptura. Un procés que ha estat ple de bons moments, però també de preocupacions. Un procés en el que l'aprenentatge ha estat incessant, però en el que també s'ha après a patir. Un procés del que la perseverança és indestruïble i en el que s'aprèn a conèixer les limitacions i els punts forts de cadascú. En definitiva, un procés extraordinari que marca la vida de tots aquells que el recorren.

A banda de l'enorme agraïment per la teua direcció en la realització d'aquest treball i l'oportunitat que em vas donar per a treballar en el món de la recerca científica, t'he de donar les gràcies Vicent per la teua complicitat i els teus interessants consells sobre la vida. Hi ha moltes maneres de manar i tu sempre has fet que ens sentim valorats i amb la llibertat de poder aportar la nostra opinió i punt de vista. Una vegada més, gràcies.

Agraïments

No puc oblidar-me de Carmen i de Said, moltes gràcies als dos per tota l'ajuda en les moltes estones de discussió dels resultats. Moltes gràcies també Càndid pel bon rotllo que transmet i per estar sempre que t'he necessitat. *And to Sreekumar. Many thanks Sree for guide me in my first steps in the laboratory and for your great patience and kindness.*

Le Dr. Vincent Sallet sous la supervision duquel j'avais fait un séjour de recherche à Versailles. Je dois te remercier de m'avoir donné l'opportunité de travailler dans vos laboratoires, dans lesquels j'ai pu apprendre des méthodes de travail différentes et obtenir une partie des résultats de cette thèse. De plus, j'ai eu la chance de rencontrer un groupe de personnes merveilleuses. Gaëlle, Said et Alain, je vous remercie beaucoup pour votre patience.

Què dir dels membres del grup? El temps que hem passat junts, que no ha sigut curt, no hauria estat el mateix sense la vostra complicitat i la col·laboració mútua. Gràcies Oleksii per estar sempre disposat a ajudar, i també a la nova valenciana Esther, que ha après a diferenciar la paella de l'arròs amb coses. Antonia moltes gràcies pel teu treball diari sense el qual no podria funcionar un grup com el nostre. Amb Ade he compartit molt més que hores i hores de laboratori, tant en els bons moments com quan ens entraven desitjos de “destruir eixa màquina infernal”, treballar amb tu ha estat sempre un plaer. Simplement moltes gràcies per ser tu mateixa. I finalment a Vicent. Ja fa uns quants anys que vam començar junts i amb il·lusió aquest camí. En aquest temps hem compartit moments d'angoixa i incertesa però sobretot rialles i complicitats. Sincerament crec que hem format un

molt bon equip i ara que arriba el final d'aquesta etapa no puc més que mostrar-te la meua gratitud. Gràcies, gràcies i més gràcies.

Vull fer extensiu també aquest agraïment a tot el personal del Departament de Física Aplicada. Tots m'heu ajudat molt en els diferents problemes quotidians d'una feina com aquesta. Menció a part he de fer amb Diego, anar a “marejar-lo” al taller ha estat un dels petits plaers d'aquesta feina. Moltes gràcies per aguantar-nos. I amb Juan, moltes gràcies per ajudar-nos sempre que t'hem necessitat. També he d'agrair als membres del SCSIE en general i en particular a Alícia per les mesures de XRD i a Enrique i Toni per la paciència i ajuda en les mesures de microscòpia electrònica.

No per menys importants, he deixat per al final els agraïments a la gent de fora de l'àmbit laboral. En primer lloc, Laura no puc més que donar-te les gràcies per ser un punt de recolzament indispensable. Hem plorat i hem rigut, m'has patit aquests mesos curant-me les penes amb somriures, i has sabut sempre treure el millor de mi. Perquè totes aquestes coses i moltes més són impagables. Per sempre, gràcies. A Joan i als meus pares. Vosaltres sabeu com d'importants sou per a mi i que encara que no siga un germà i fill que expresse massa sovint mostres d'afecte, sempre em tindreu, i jo sé que sempre us tindré, al costat. Vull recordar també als qui ens van deixar, els *abuelos* sempre deixen una marca inesborrable. I al tio, i a l'oncle, i a la resta de la família. I del la família política. Paqui i Fernando gràcies per tractar-me sempre com a un fill, sou extraordinaris.

A tots els amics, als de veritat. Xavi, Joan, Miquel, Adrià i les xiques, Mireya, Laia i Estela, gràcies per haver aguantat el meu humor

Agraïments

d'aquests mesos. I a la resta de *benicoleguis*. I a la gent de Zucaïna, Beneixama i Barcelona, espere que perdonen les meues absències. I als companys d'estudis, Mauro, Rafa, Sergi... moltes gràcies pel vostre suport. I a Javi. I a Braulio, no m'oblida de tu, gràcies per ser un "professor entranyable". No voldria oblidar-me tampoc de l'ambaixada valenciana de París. Moltes gràcies a tots per haver fet el meu temps allí tan agradable, però sobretot a Vicent per haver-me acollit com el que és, un extraordinari amic.

Són tantes les persones a les que voldria agrair el seu suport que seria impossible nomenar-les a totes...

Gràcies a tots, per tot.

Lluís Manel Guia i Martín
València, maig de 2017

Índex

Agraïments	iii
Índex	vii
Índex de Figures	xiii
Índex de Taules	xvii
1 Introducció	1
1.1 Els òxids II-VI	4
1.1.1 L'òxid de zinc	4
1.1.2 L'òxid de cadmi	7
1.1.3 L'òxid de magnesi	9
1.1.4 Els aliatges ternaris	11
1.1.4.1 L'òxid de zinc i magnesi	12
1.1.4.2 L'òxid de zinc i cadmi	13
1.1.4.3 L'òxid de cadmi i magnesi	16
1.2 Motivació i Objectius	18
1.3 Estructura de la tesi	20
2 Mètodes de Creixement Cristal·lí	23
2.1 Els substrats de safir	24

Índex

2.2	La tècnica d'Esprai Piròlisi	27
2.2.1	Descripció del procés de creixement.	28
2.2.2	Sistema d'esprai piròlisi utilitzat	31
2.3	La tècnica MOCVD	33
2.3.1	Descripció del procés de creixement	35
2.3.2	Descripció del sistema MOCVD	38
2.3.2.1	Controladors de flux màssic (MFC)	43
2.3.2.2	Precursors i borbolladors	45
2.3.2.3	Flux i pressió	53
2.3.3	Sistema de MOCVD utilitzat	57
2.3.3.1	MR Semicon	58
2.3.3.2	Quantax 226	60
3	Mètodes de Caracterització	63
3.1	Microscòpia electrònica	64
3.1.1	Microscòpia electrònica d'escombratge	67
3.1.1.1	Tècnica de mesura	67
3.1.1.2	Equip utilitzat	68
3.1.2	Microscòpia electrònica de transmissió	69
3.1.2.1	Tècnica de mesura	69
3.1.2.2	Difracció d'electrons	71
3.1.2.3	Equip utilitzat	72
3.1.3	Espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva	73
3.2	Difracció de raigs X	75
3.2.1	Tècnica de mesura	76
3.2.1.1	L'emissor i el detector de raigs X	76
3.2.1.2	Geometria del sistema de mesura	78
3.2.1.3	Principis bàsics	80
3.2.2	Càlcul del paràmetre de xarxa	82

3.2.2.1	La llei de Vegard	83
3.2.3	Amplada dels pics de difracció	84
3.2.3.1	Correcció contribució instrumental	86
3.2.3.2	Mètode de Williamson-Hall	87
3.2.4	Sistema de XRD utilitzat	92
3.2.4.1	D8 Advance A25	92
3.2.4.2	X'Pert Pro	93
3.3	Mesura de la transmitància òptica	94
3.3.1	Principis físics	94
3.3.2	Tècnica de mesura	97
3.3.3	Equip utilitzat	98
4	El MgCdO per Esprai Piròlisi	101
4.1	Condicions de creixement	103
4.2	Caracterització morfològica	106
4.3	Caracterització estructural	110
4.3.1	Difracció de raigs X	111
4.3.2	ED, HR-TEM i microanàlisi	114
4.3.2.1	Difracció d'electrons	114
4.3.2.2	HR-TEM i microanàlisi	118
4.3.3	Comparativa mesures paràmetre de xarxa	122
4.4	Sumari i conclusions	124
5	El MgCdO per MOCVD	127
5.1	Estudis preliminars: creixement del CdO i el MgO	129
5.1.1	Creixement de CdO per MOCVD	129
5.1.1.1	Procediment experimental	130
5.1.1.2	Resultats i discussió	132
5.1.2	Creixement de MgO per MOCVD	134

Índex

5.1.2.1	Procediment experimental	135
5.1.2.2	Resultats i discussió	137
5.2	Estudi de l'efecte de la concentració de precursors . . .	138
5.2.1	Procediment experimental	139
5.2.2	Resultats i discussió	141
5.2.2.1	Característiques estructurals	141
5.2.2.2	Característiques morfològiques	148
5.2.2.3	Microanàlisi	150
5.3	Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement . . .	154
5.3.1	Procediment experimental	155
5.3.2	Resultats i discussió	156
5.3.2.1	Característiques estructurals	156
5.3.2.2	Microanàlisi	164
5.3.2.3	Característiques morfològiques	166
5.4	Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	170
5.4.1	Procediment experimental	171
5.4.2	Resultats i discussió	171
5.4.2.1	Característiques estructurals	171
5.4.2.2	Característiques morfològiques	177
5.4.2.3	Microanàlisi	179
5.5	Caracterització òptica preliminar: la transmitància . .	182
5.6	Sumari i conclusions	186
6	Conclusions i treball futur	193
6.1	Esprai piròlisi	193
6.2	MOCVD	195
6.3	Conclusions generals	198
6.4	Treball futur	199

Summary and conclusions: English version	201
A Instal·lació d'un nou sistema d'esprai piròlisi	211
A.1 Cabina extractora	212
A.2 Sistema de vaporització	214
A.3 Estructura i sistema d'escalfament	218
B Actuacions en el sistema MOCVD	221
B.1 Substitució dels sistemes de refrigeració i radiofreqüència	222
B.1.1 Substitució del sistema de refrigeració	224
B.1.2 Instal·lació d'un nou sistema de RF	225
B.2 Instal·lació d'un bypass al purificador de H ₂	228
Bibliografia	230



Índex de figures

Fig. 1.1	Cel·la unitat de l'estructura wurzita.	5
Fig. 1.2	Cel·la unitat de l'estructura zinc-blenda.	5
Fig. 1.3	Cel·la unitat de l'estructura <i>rock-salt</i>	8
Fig. 1.4	<i>Band gap</i> del ZnCdO vs % de Cd.	14
Fig. 2.1	Cel·la unitat de l'estructura corindó.	26
Fig. 2.2	Plans cristal·logràfics a l'estructura hexagonal. . .	27
Fig. 2.3	Esquema d'un sistema de SP.	30
Fig. 2.4	Sistema de SP utilitzat.	32
Fig. 2.5	Procés de creixement MOCVD.	36
Fig. 2.6	Esquema del sistema MOCVD.	39
Fig. 2.7	Esquema d'un reactor horitzontal.	42
Fig. 2.8	Esquema d'un MFC.	44
Fig. 2.9	Borollador de precursors MO.	46
Fig. 2.10	Panell i detall dels borolladors.	49
Fig. 2.11	Molècula de DMCd.	51
Fig. 2.12	Molècula de (MCp) ₂ Mg.	51
Fig. 2.13	Variació de fluxos i pressions.	54
Fig. 2.14	Sistema MOCVD MR Semicon.	58
Fig. 2.15	Reactor MOCVD MR Semicon.	59
Fig. 2.16	Detall panell control de pressions.	59
Fig. 2.17	Reactors MOCVD Quantax 226.	60

Índex de figures

Fig. 2.18	Consola MOCVD Quantax 226.	61
Fig. 3.1	Volum d'interacció.	66
Fig. 3.2	Geometria de la difracció d'electrons.	72
Fig. 3.3	Desexcitacions electròniques.	74
Fig. 3.4	Espectre de radiació de raigs X.	77
Fig. 3.5	Esquema d'un difractòmetre de raigs X	79
Fig. 3.6	Geometria de la llei de Bragg.	82
Fig. 3.7	Contribucions a l'eixamplament dels pics de XRD.	85
Fig. 3.8	Correcció de l'amplada dels pics de XRD.	87
Fig. 3.9	Contribució del <i>tilt</i> al FWHM.	88
Fig. 3.10	Eixamplament dels pics de XRD.	91
Fig. 3.11	Difractòmetres del SCSIE	93
Fig. 4.1	Morfologia de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$: SP	107
Fig. 4.2	Detall morfologia de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	108
Fig. 4.3	XRD de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	112
Fig. 4.4	Variació del pic (200) del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	113
Fig. 4.5	Patrons de difracció d'electrons de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$	115
Fig. 4.6	Paràmetre de xarxa vs. % de Mg: ED.	117
Fig. 4.7	HRTEM i FFT d'un cristall de CdO.	119
Fig. 4.8	Paràmetre de xarxa vs. % de Mg: HRTEM.	120
Fig. 4.9	Paràmetre de xarxa vs. % de Mg: Comparativa.	123
Fig. 5.1	Morfologia de les capes de CdO: MOCVD	133
Fig. 5.2	FWHM de les capes de CdO vs. temperatura.	134
Fig. 5.3	Morfologia de les capes de MgO: MOCVD	137
Fig. 5.4	XRD del MgO.	137
Fig. 5.5	XRD: anàlisi de concentracions.	143
Fig. 5.6	Paràmetre de xarxa vs. % nominal de Cd.	145

Fig. 5.7	<i>Microstrain</i> vs. % nominal de Cd.	147
Fig. 5.8	<i>Microstrain</i> vs. Param. Xarxa.	147
Fig. 5.9	Morfologia de les capes de MgCdO: MOCVD . . .	149
Fig. 5.10	EDX de les capes de MgCdO.	151
Fig. 5.11	Conc. nominal vs. EDX vs Param. xarxa	153
Fig. 5.12	<i>Microstrain</i> vs. % de Cd per EDX.	154
Fig. 5.13	XRD: anàlisi de temperatures.	158
Fig. 5.14	Paràmetre de xarxa vs. Temperatura	160
Fig. 5.15	<i>Microstrain</i> vs. Temp. de Creixement.	162
Fig. 5.16	<i>Microstrain</i> vs. Param. Xarxa.	163
Fig. 5.17	Paràmetre de xarxa vs. % at. de Cd per EDX. . .	164
Fig. 5.18	Morfologia de les capes de MgCdO: MOCVD . . .	167
Fig. 5.19	EDX de les capes de MgCdO.	169
Fig. 5.20	XRD: anàlisi de concentracions a 400 °C.	172
Fig. 5.21	XRD: anàlisi de concentracions a 600 °C.	173
Fig. 5.22	Paràmetre de xarxa vs. % nominal de Cd.	175
Fig. 5.23	<i>Microstrain</i> vs. % nominal de Cd.	176
Fig. 5.24	Morfologia de les capes de MgCdO: MOCVD . . .	178
Fig. 5.25	Param. de xarxa vs. % de Cd per EDX.	180
Fig. 5.26	Param. de xarxa vs. % de Cd per EDX.	181
Fig. 5.27	Transmitància de les capes de MgCdO.	183
Fig. 5.28	Absorbància de les capes de MgCdO.	184
Fig. 5.29	<i>Band gap</i> de les capes de MgCdO.	185
Fig. A.1	Cabina del nou sistema de SP.	213
Fig. A.2	Sagola V3.	216
Fig. A.3	Esquema del nou sistema de SP.	217
Fig. A.4	Captura del disseny del nou sistema de SP.	219
Fig. A.5	Nou sistema de SP.	219

Índex de figures

Fig. B.1	Esquema original del MOCVD.	223
Fig. B.2	Esquema de la nova refrigeració.	224
Fig. B.3	Esquema actual del MOCVD.	226
Fig. B.4	Esquema del commutador dels senyals de RF. . . .	227
Fig. B.5	Esquema del bypass del purificador de H_2	229

Índex de taules

Taula 1.1	Propietats físiques de l'òxid de zinc.	6
Taula 1.2	Propietats físiques de l'òxid de cadmi.	8
Taula 1.3	Propietats físiques de l'òxid de magnesi.	10
Taula 2.1	Propietats físiques del safir.	25
Taula 2.2	Factors correctors del flux del MFC	45
Taula 2.3	Propietats físiques dels precursors MO.	52
Taula 3.1	Línies d'emissió del coure.	78
Taula 3.2	Contribucions a l'amplada del pics de XRD.	89
Taula 4.1	Comparativa dels dissolvents en SP	104
Taula 4.2	Paràmetres de creixement del MgCdO per SP.	105
Taula 4.3	Paràmetres de xarxa determinats per ED.	116
Taula 4.4	Conc. atòmiques de Mg vs. Conc. nominals.	119
Taula 5.1	Paràmetres de creix. del CdO per MOCVD.	131
Taula 5.2	Flux dels precursors del CdO.	131
Taula 5.3	Paràmetres de creix. del MgO per MOCVD.	135
Taula 5.4	Flux del precursor (MCp) ₂ Mg.	136
Taula 5.5	Paràmetres de creix. del MgCdO per MOCVD.	139
Taula 5.6	Condicions treball línia DMCd.	140
Taula 5.7	Condicions treball línia (MCp) ₂ Mg.	140

Índex de taules

Taula 5.8	Ràtio de precursors metal·lorgànics.	140
Taula 5.9	Posició dels pics de XRD.	143
Taula 5.10	Amplada dels pics de XRD.	146
Taula 5.11	Paràmetres de creix. del MgCdO per MOCVD. .	156
Taula 5.12	Posició dels pics de XRD.	158
Taula 5.13	Amplada dels pics de XRD.	161
Taula 5.14	Paràmetres de xarxa i conc. per EDX.	165
Taula 5.15	Posició dels pics de XRD.	172
Taula 5.16	Posició dels pics de XRD.	173
Taula 5.17	Paràmetres de curvatura.	181
Taula A.1	Dimensions de la cabina de SP.	213

Capítol 1

Introducció

La fabricació i l'ús d'eines que faciliten la vida diària és una constant en la història de la humanitat. Així, la utilització d'estrís rudimentaris per part dels primers grups d'éssers humans, com pedres tallades amb les que caçar o defensar-se d'atacs, o com ossos d'animals utilitzats com a agulles, va donar pas, amb el desenvolupament de la vida en societat, a grans avenços com la invenció de la roda o de la balança.

Però no és fins al sorgiment de les grans civilitzacions de l'antiguitat quan es desenvolupen els primers treballs científics pròpiament dits. En aquest sentit, noms com Aristòtil, Euclides, Pitàgores o Hipàtia d'Alexandria, entre d'altres, van contribuir enormement al desenvolupament de la lògica, la matemàtica, la filosofia o l'astronomia a tall d'exemple. El cas més representatiu, però, de l'aplicació pràctica dels avenços científics i tecnològics, podria ser el d'Arquimedes de Siracusa. A més d'enunciar el famós principi de la hidrostàtica que porta el seu nom,

Capítol 1. Introducció

l'erudit grec va escriure la primera explicació rigorosa del principi de la palanca fruit de la qual es diu que va comentar: «*Doneu-me un punt de suport i mouré el món*». Com a curiositat, maquinària de la seua invenció va ser utilitzada en la defensa del setge romà a la ciutat de Siracusa. Autors clàssics com l'historiador grec Polibi o el romà Titus Livi atribueixen moltes de les baixes romanes a la *manus ferrea*, una espècie de grua que aixecava els vaixells enemics de l'aigua per a després soltar-los de colp i així enfonsar-los.

Segles més tard, a partir de les idees de Francis Bacon, René Descartes o Isaac Newton, entre d'altres, sobre les “regles del raonament” o el mètode científic, es van implantar les bases de la ciència moderna. És Isaac Newton, precisament, qui ens deixa una reflexió molt interessant de com hauria d'avançar el coneixement científic:

«L'explicació de tota la natura és una tasca massa difícil per a un sol home, o fins i tot per a una època. És millor fer una mica amb certitud, i deixar la resta per altres que vindran després, que intentar explicar-ho tot» [1].

Aquesta afirmació descriu amb certa precisió, tres segles després de la mort de Newton, com es treballa hui en dia, on les xicotetes passetes de molts fan avançar la nau del coneixement.

És, però, a partir de les revolucions industrials quan la repercussió dels avenços científics i tecnològics en la societat comença a experimentar un major impuls. En aquest període, amb l'ús de la màquina de vapor primer, i dels motors de combustió interna i el domini de l'energia elèctrica després, s'assoliren fites tecnològiques inimaginables fins aleshores.

Aquesta necessitat de millores tecnològiques que demandava el nou model de societat, afavorí la recerca científica en camps com la termodinàmica o l'electromagnetisme, propiciant la revolució tecnològica del segle XX. Així, la invenció del transistor i dels circuits integrats a mitjan de l'esmentat segle XX, va implicar un desenvolupament tecnològic que reforçà l'estudi de la física de l'estat sòlid. D'aleshores ençà, la necessitat de desenvolupar nous materials funcionals per a aplicacions tecnològiques, ha jugat un paper clau en l'impuls d'aquesta branca de la física en general i especialment en tot allò referent al creixement cristal·lí.

En aquest context, en particular, l'estudi de la síntesi de materials II-VI ha centrat l'atenció de bona part de la comunitat científica des dels anys 50 i 60 del segle passat [2–5], generant des d'aleshores una bona quantitat de publicacions [6–8]. Els materials d'aquesta família presenten unes característiques que els fan molt interessants per al potencial desenvolupament de dispositius optoelectrònics. Així, es pot cobrir el rang des de l'infraroig, amb materials com el HgTe o el CdTe, fins l'ultraviolat amb materials com el ZnS o el MgSe, passant pel visible amb materials com el ZnSe o el ZnTe [9–14]. En aquest sentit, s'han proposat alguns d'aquests materials per a la implementació de díodes làser o cel·les fotovoltaïques [15–17]. Dintre d'aquesta família de materials, es troba el subgrup dels òxids metàl·lics del grup II, dels que en el següent apartat es revisa la síntesi i algunes de les seues aplicacions.

1.1 Els òxids II-VI

En aquesta secció es pretén mostrar un breu resum de les propietats físiques, tècniques de creixement i aplicacions dels òxids de la família II-VI. En particular es mostren les propietats dels òxids més representatius d'aquesta família com són el ZnO, el CdO i el MgO, així com l'estat de l'art sobre la síntesi i caracterització dels seus aliatges ternaris. Cal notar que, malgrat que es parla de les diferents propietats d'aquests materials, aquest treball està sempre enfocat des del punt de vista del creixement cristal·lí i la caracterització morfològica i estructural.

1.1.1 L'òxid de zinc

L'òxid més característic de la família II-VI al voltant del qual s'han generat gran quantitat de treballs científics els últims anys és, sens dubte, l'òxid de zinc. És per aquest motiu que s'ha inclòs en aquest breu recull de les característiques d'aquest tipus d'òxids.

En condicions ambientals de pressió i temperatura, el ZnO cristal·litza en l'estructura wurtzita (Figura 1.1). Tanmateix, es poden aconseguir altres fases menys comunes d'aquest material com les estructures cúbiques de la zinc-blenda (Figura 1.2) o de la sal gemma (més coneguda com a *rock-salt*) (Figura 1.3) [18–20]. La configuració tetraèdrica tant de la wurtzita com de la zinc-blenda dota el material de propietats piezoelèctriques, fet que ha adquirit un gran interès en els últims temps per les seues possibles aplicacions nanotecnològiques [21–24].

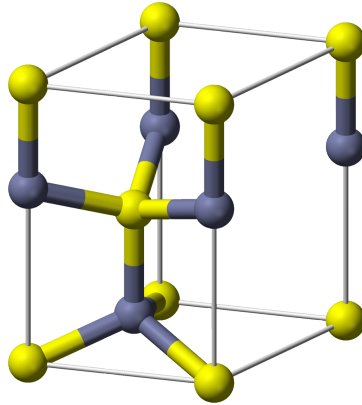


Figura 1.1: Cella unitat de l'estructura wurzita.

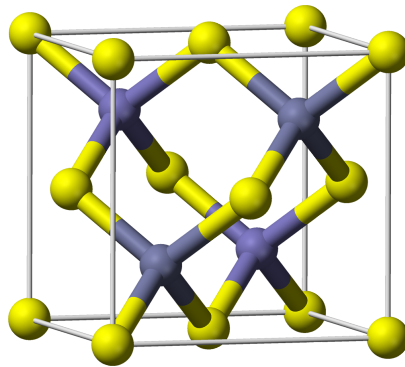


Figura 1.2: Cella unitat de l'estructura zinc-blenda.

Propietat	Valor
Paràmetre de Xarxa: a (Å)	3,2475-3,2501 [25]
	3,2496 [26, 27]
Paràmetre de Xarxa: c (Å)	5,2042-5,2075 [25]
	5,2042 [26, 27]
Densitat (g/cm^3)	5,675 [26]
Temperatura de fusió	2242(5) K [26, 28]
	1975 $^{\circ}C$ [29]
Energia de <i>band gap</i> (eV)	3,3 (a 300 K) [25]
	3,44 (a 6 K) [26, 30]
E. lligadura excitó (meV)	60 (a 300 K) [25]
	63,1 (a 6 K) [26, 30]

Taula 1.1: Propietats físiques de l'òxid de zinc.

El *band gap* del ZnO, que és de 3,3 eV a temperatura ambient, el fa una material molt interessant per a desenvolupar dispositius d'emissió i detecció en la franja de l'UV. A més, la seua alta energia de lligadura de l'excitó (60 meV) pot permetre el desenvolupament de dispositius emissors basats en la recombinació excitònica amb altes eficiències inclús a temperatura ambient [25]. Algunes de les principals característiques físiques del ZnO estan reflectides en la Taula 1.1.

Les tècniques de producció de capes primes de ZnO han estat àmpliament estudiades els darrers anys com així ho demostra el volum de publicacions en el *Web of Science*. Així, per al creixement d'aquest material s'han emprat des de tècniques com la polvorització catòdica, el transport físic en fase vapor (PVT per les sigles en anglès de *Phy-*

sical Vapour Transport) o la deposició química en fase vapor (CVD per les sigles en anglès de *Chemical Vapour Deposition*), on s'obtenen capes policristal·lines, fins d'altres més sofisticades com l'epitàxia per feix molecular (MBE per les sigles en anglès de *Molecular Beam Epitaxy*), la deposició amb làser polsat (PLD per les sigles en anglès de *Pulsed Laser Deposition*), o la deposició química en fase vapor a partir de precursors metal·lorgànics (MOCVD per les sigles en anglès de Metal-Organic Chemical Vapour Deposition), on es poden obtenir capes cristal·lines de ZnO d'alta qualitat sobre diferents substrats [25]. El ZnO, a més, és una material que es pot créixer en un ampli ventall de morfologies. Així, estructures com nanocolumnes, nanofil·ls, nanoanells, nanotubs, nanoespirals o nanohèlixs han estat sintetitzades i estudiades [31].

1.1.2 L'òxid de cadmi

La estructura cristal·lina més estable del CdO és la *rock-salt* (Figura 1.3). Aquesta estructura es pot veure com dues distribucions entrelaçades d'una xarxa cúbica centrada en les cares (fcc), una d'elles formada per ions de cadmi i l'altra per ions d'oxigen, desplaçades una distància $a/2$ (on a és el paràmetre de xarxa) al llarg de qualsevol dels seus eixos $\langle 100 \rangle$.

Dels òxids amb els que s'ha treballat en aquesta tesi, és el que té un *band gap* més estret ($E_g = 2,28 \text{ eV}$ a 100 K) que el dota, per tant, amb una alta transparència en el rang de la llum visible [35] a més de posseir una alta conductivitat elèctrica. Aquestes característiques el fan una material imprescindible per al desenvolupament de dispositius

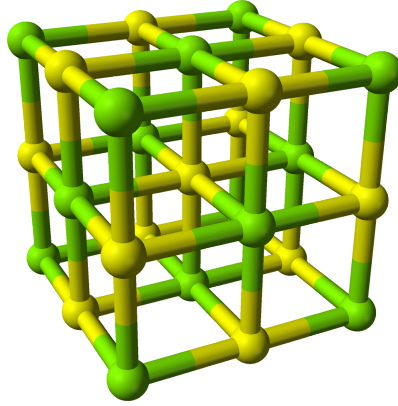


Figura 1.3: Cella unitat de l'estructura *rock-salt*.

Propietat	Valor
Paràmetre de Xarxa: a (Å)	4,689 [26, 32]
	4,6953 [33]
Densitat (g/cm^3)	8,15 [26]
Temperatura de fusió (°C)	>1500 [26]
E. <i>band gap</i> (Indirecte) (eV)	0,84 (a 100 K) [26, 34]
E. <i>band gap</i> (Directe) (eV)	2,28 (a 100 K) [26, 34]

Taula 1.2: Propietats físiques de l'òxid de cadmi.

optoelectrònics com cel·les solars, fotodetectors, sensors de gasos etc. [36–38]. En la Taula 1.2 estan reflectides algunes de les característiques físiques del CdO.

Els mètodes de creixement de capes i nanoestructures de CdO són molt diversos. En aquest sentit, podem trobar des de mètodes químics com la deposició per bany químic (CBD per les sigles en anglès de *Chemical Bath Deposition*) [39], passant per mètodes com el PVT [40], o el MOCVD [41], fins al creixement mitjançant la tècnica de l'esprai piròlisi [42, 43]. Aquest ampli ventall de possibilitats, a més de permetre estudiar com varien les característiques morfològiques i estructurals en funció dels diferents paràmetres de creixement, ha permès també aprofundir en l'estudi de les seues propietats òptiques i elèctriques.

1.1.3 L'òxid de magnesi

Un altre compost de la família II-VI és l'òxid de magnesi. De les propietats d'aquest material destaquen el seu caràcter d'aïllant elèctric o la seua transparència òptica [44], a més, de la mateixa manera que el l'òxid de cadmi, l'estructura cristal·lina més estable del MgO és la *rock-salt* (Figura 1.3). En canvi, a diferència del ZnO i CdO, l'òxid de magnesi és una material amb un *band gap* molt ample ($E_g = 7,67\text{ eV}$). Existeixen discrepàncies sobre la posició del mínim de la banda de conducció més baixa, alguns autors el situen en Γ_1 i per tant, se'n deriva un *gap* directe, mentre que d'altres situen aquest mínim en X_3 indicant, per tant, un *gap* indirecte [26]. La recerca al voltant d'aquests materials dielèctrics de *gap* ample s'ha focalitzat en el seu ús en aplicacions tecnològiques com a materials per a làsers, dispositius

Propietat	Valor
Paràmetre de Xarxa: a (Å)	4,216 [26]
	4,2112 [46]
Densitat (g/cm^3)	3,576 [26]
	3,56 [46]
Temperatura de fusió ($^{\circ}C$)	2827 [26]
Energia de <i>band gap</i> (eV)	7,672 (a 85 K) [26, 47]

Taula 1.3: Propietats físiques de l'òxid de magnesi.

electrònics, materials resistents a la radiació o detectors i dosímetres de diversos tipus de radiació [45]. En la Taula 1.3 estan reflectides algunes de les principals característiques del MgO.

Actualment existeixen una gran varietat de tècniques per al dipòsit de capes de MgO. Així trobem tècniques de dipòsit com l'evaporació tèrmica en el buit, la polvorització catòdica (o *sputtering*) o també el CVD que han permès cristal·litzar el MgO. Malgrat aquesta varietat de tècniques, per obtenir capes d'alta qualitat i fortament orientades, són necessaris processos amb temperatures superiors en qualsevol cas als $450^{\circ}C$ [45]. Han sigut diversos els estudis al voltant del creixement de cristalls de MgO mitjançant la tècnica de l'esprai piròlisi on les mostres amb una temperatura de dipòsit inferior als $280^{\circ}C$ són amorfes i és necessària una alta temperatura per obtenir capes orientades. Aquesta orientació dependrà no només de la temperatura sinó també del substrat sobre el que s'estiga fent el dipòsit i de les característiques de la dissolució precursora [45]. Per altra banda, pel que fa al creixement de MgO mitjançant la tècnica de MOCVD, degut

a l'elevada reactivitat dels precursors de Mg amb els de l'oxigen, en comparació amb altres precursors metal·lorgànics, s'ha hagut d'optar per processos de creixement que eviten la pre-reacció química en la fase gasosa. Així, els creixements a baixa pressió, els creixements amb una configuració del reactor en la que els precursors es mesclen just sobre el substrat o els creixements utilitzant el concepte de *vectorized flow epitaxy* o epitàxia de flux vectoritzat, han permès l'obtenció de MgO [44, 45, 48].

1.1.4 Els aliatges ternaris

Els nous reptes tecnològics impulsen el desenvolupament de nous materials amb les propietats físiques adients per satisfer les necessitats de cada aplicació. Així, el desenvolupament de nous materials optoelectrònics ha rebut una gran atenció de la comunitat científica els últims anys. Més concretament, els compostos II-VI com els òxids de Zn, Cd i Mg o els aliatges ternaris ZnMgO i ZnCdO han sigut i estan sent àmpliament estudiats degut a les seues propietats físiques que els doten d'un gran potencial per al seu ús en dispositius optoelectrònics com díodes emissors de llum (LED per les sigles en anglès de *Light-Emitting Diode*) o sensors de radiació ultraviolada [49–52]. No obstant això, fins el que nosaltres coneixem només s'ha publicat un nombre reduït de treballs sobre l'aliatge dels òxids binaris CdO i MgO.

1.1.4.1 L'òxid de zinc i magnesi

Els estudis de síntesi i caracterització de les diferents propietats del ZnMgO són molts i diversos. En aquest sentit, l'aliatge ha estat depositat per diferents tècniques de creixement cristal·lí com l'esprai piròlisi, la PLD, la tècnica sol-gel o la MOCVD [53–56]. En general, els treballs sobre aquest compost principalment s'han focalitzat en l'estudi de la variació de l'energia de *band gap* en funció de la concentració relativa del zinc i el magnesi. Tanmateix, també s'han publicat treballs en els que s'estudien altres aspectes interessants com per exemple la mobilitat dels electrons en heteroestructures de MgZnO/ZnO [57], els efectes de la polarització en les propietats òptiques i electròniques de pous quàntics de ZnO/MgZnO [58], o l'aplicació de la fase cúbica del MgZnO per al desenvolupament de dispositius optoelectrònics en l'ultraviolat profund [59].

Des del punt de vista estructural, les diferents estructures cristal·lines del ZnO i el MgO han suposat un entrebanc a l'hora de sintetitzar capes de MgZnO sense que es produísca una coexistència de diferents fases. Aquest fet ha limitat els estudis sobre la relació entre el contingut de Mg i l'energia de *band gap* d'aquest compost. Així, per una banda, Ohtomo *et al.* van depositar capes de MgZnO amb diferents concentracions sobre substrats de safir (0001) mitjançant PLD on van trobar un desplaçament de l'energia de *band gap* des dels 3,3 eV fins els 4,0 eV en la fase hexagonal incorporant fins a un 33 % de Mg a l'estructura [60]. Per altra banda, en capes de MgZnO cúbic amb una concentració de Mg entre el 50 i el 70 %, Choopun *et al.* han observat una variació del *band gap* entre 4,9 eV i 6,0 eV [61]. Finalment, Wang *et al.* han mesurat la variació de l'energia de *band gap* en tot el rang

de concentracions. Utilitzant capes de MgZnO on no hi ha separació de fases, i que han estat depositades per PLD, han determinat una variació d'aquest paràmetre entre 3,3 eV i 6,0 eV mitjançant mesures de transmitància [62] i de fins a 7,3 eV emprant l'espectroscòpia de fotoelectrons de raigs X (XPS per les sigles en anglès de *X-ray photoelectron spectroscopy*) [63].

Els últims anys el Grup de Creixement Cristal·lí de la Universitat de València ha demostrat experimentalment que utilitzant una tècnica ràpida i econòmica com l'esprai piròlisi es pot sintetitzar aquest aliatge. Així, a més de l'increment gradual del *band gap* del ZnO, tant en el cas de capes primes com en el de nanopartícules, s'ha observat una transició de la fase hexagonal del ZnO a la cúbica del MgO conforme s'incorpora Mg a la seua xarxa cristal·lina [53, 64, 65].

1.1.4.2 L'òxid de zinc i cadmi

Com acabem de comentar, la combinació dels òxids de Zn i Mg ha permès l'estudi i desenvolupament de dispositius en el rang de l'ultra-violat. En el cas contrari tenim el semiconductor ternari ZnCdO, que és un bon candidat per desenvolupar dispositius que operen en el rang visible de l'espectre electromagnètic. Així, l'aliatge del ZnO amb el CdO, que té una energia de *band gap* directe menor que la de l'òxid de zinc, permet un desplaçament cap al roig del *band gap* del ZnO.

Aquest aliatge ha estat sintetitzat mitjançant diverses tècniques de creixement per controlar les seues propietats òptiques, estructurals i electròniques. Així, s'ha treballat amb tècniques sofisticades com la

MBE o la MOCVD [67, 68], o amb d'altres més senzilles com l'electrodeposició catòdica, el *DC magnetron sputtering* o la tècnica sol-gel [69–71]. Des del punt de vista estructural, l'aliatge dels òxids de zinc i cadmi presenta el mateix inconvenient que el ZnMgO per les diferències entre l'estructura *rock salt* del CdO i la wurtzita del ZnO [72]. Aquest fet introdueix algunes limitacions a l'estudi del compost en tot el rang de concentracions. Així, la coexistència de les dues fases i la incorporació de Cd a l'estructura hexagonal, aspectes que estan relacionats, tenen una forta sensibilitat amb l'entorn de creixement del

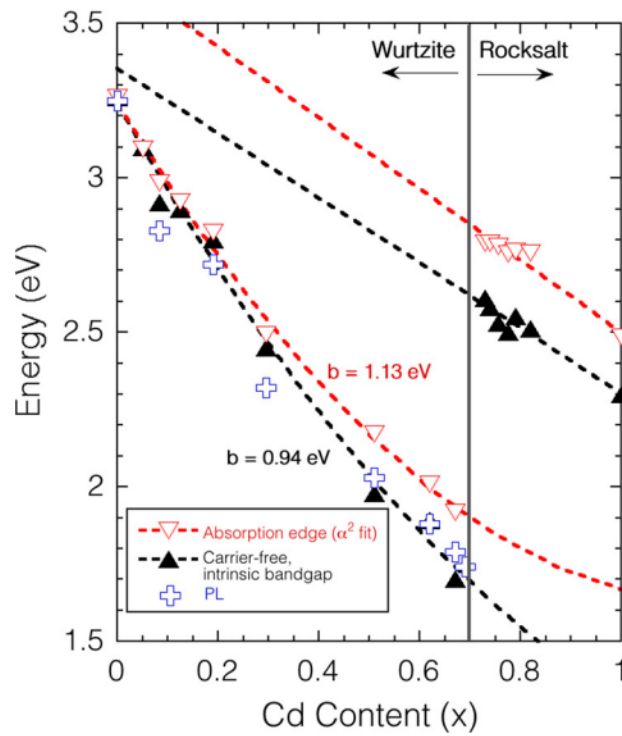


Figura 1.4: Energia de *band gap* del ZnCdO en funció de la concentració at. de Cd determinada per diferents mètodes on b és el paràmetre de curvatura. Figura extreta de [66].

material [73]. En aquest sentit, diversos treballs situen el punt de transició de la fase wurtzita a la fase *rock salt* en el rang del 67-70% de concentració atòmica de Cd [66, 74–76].

Pel que fa a la determinació de l'energia de *band gap*, mitjançant mesures d'absorció i de fotoluminescència Detert *et al.* han mesurat el seu valor en tot el rang de concentracions de Cd. Com es pot observar en la Figura 1.4 en la fase wurtzita el *band gap* es redueix fins aproximadament els $\sim 1,7$ eV quan la concentració de Cd s'aproxima al 70%. A partir d'aquí la fase més estable és la *rock salt* produint-se un salt en el valor de l'energia de *band gap* fins els $\sim 2,6$ eV i una reducció progressiva fins els 2,28 eV quan s'arriba al 100% de Cd [66]. Cal notar per tant, que el *band gap* de l'aliatge ZnCdO no varia únicament en el rang entre 2,28 eV i 3,3 eV, corresponents al CdO i al ZnO respectivament, com es podria esperar, sinó que l'addició de Cd a l'estructura wurtzita del ZnO produeix una reducció del *band gap* d'aquest material fins els $\sim 1,7$ eV quan s'arriba a una concentració de Cd del 70%. Aquest fet ens mostra l'estreta relació que té el *band gap* amb l'estructura cristal·lina.

Finalment, també s'han sintetitzat nanofil·ls d'aquest material així com heteroestructures o pous quàntics basats en barreres de ZnO o ZnMgO on, a més d'estudiar les seues propietats, s'ha proposat el seu ús en cel·les fotovoltaïques o interruptors òptics [52, 77–79].

1.1.4.3 L'òxid de cadmi i magnesi

Com s'ha comentat més amunt, malgrat la recerca al voltant dels òxids ternaris ZnCdO i ZnMgO, l'òxid de cadmi i magnesi no ha estat tant estudiat. Tanmateix, els últims anys s'han publicat diversos estudis teòrics sobre les diferents propietats físiques, ja siguin estructurals, electròniques o òptiques, que hauria de tindre aquest aliatge. En primer lloc degut a que tant l'òxid de cadmi com el de magnesi presenten l'estructura cristal·lina *rock-salt* i no hi ha un canvi de fase entre ells, es podria esperar una transició suau del paràmetre de xarxa per a l'aliatge ternari MgCdO ja que l'estructura seria estable en tot el rang de concentracions. Per altra banda, variant la concentració relativa de Cd i Mg en l'aliatge, en principi es podrien modular paràmetres òptics com l'índex de refracció o la funció dielèctrica. A més, també es podrien abordar estudis d'enginyeria de *band gap* amb els que, en principi, sintonitzar aquest paràmetre en tot el rang entre els 2,28 eV corresponents al CdO fins els 7,67 eV del MgO [80–83]. Centrant-nos en el punt de vista estructural, en aquests treballs s'observa com l'evolució de paràmetre de xarxa quan augmenta la concentració de Cd (o Mg) en l'estructura del MgO (o CdO) sofreix una curvatura per sobre de la llei de Vegard.

Des del punt de vista experimental fins el que nosaltres hem pogut esbrinar, les investigacions publicades al començament del treball d'aquesta tesi no parlaven de l'aliatge MgCdO sinó del dopatge de capes de CdO amb Mg. És a dir, amb concentracions de magnesi molt reduïdes. Així, mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi F. Atay *et al.* i M. Vigneshwaran *et al.* havien depositat capes policristal·lines de CdO:Mg amb concentracions nominals de Mg de fins a un 6%. En

aquests treballs a banda de demostrar l'existència d'aquest compost, s'havia observat la variació de paràmetres com l'índex de refracció, el paràmetre de xarxa, la mida dels monocristalls o l'energia de *band gap*. Tot i això, l'escassa incorporació de Mg a la xarxa del CdO no permetia extrapolar els resultats obtinguts a tot el rang de concentracions [84, 85].

Durant aquest temps, mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi, a la Universitat de València Rajappan *et al.* han crescut i caracteritzat nanopartícules del compost ternari $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en tot el rang de concentracions ($0 \leq x \leq 1$) sobre substrats de safir R. En aquest treball s'observa, mitjançant la difracció d'electrons i difracció de raigs X, la presència de les dues fases del compost a partir d'una concentració nominal de magnesi del 40%. Malgrat que aquest fet impedeix la mesura de la composició real de cadascuna de les fases per separat si que s'ha determinat la variació del paràmetre de xarxa de la fase rica en cadmi en tot el rang de concentracions nominals [86].

En el cas del creixement de capes primes, però, encara no s'ha cobert tot el rang de concentracions. Utilitzant un sistema de *RF-Sputtering*, Guibin Chen *et al.* han aconseguit depositar capes policristal·lines de l'aliatge orientades aleatòriament sobre plaques de vidre de microscopi. Amb la caracterització d'aquestes mostres, mitjançant la difracció de raigs X, s'ha estimat per una banda la concentració de les mostres utilitzant la llei de Vegard i per altra, aplicant l'equació de Scherrer s'ha observat la reducció de la mida dels monocristalls quan augmenta la quantitat de Mg en la xarxa del CdO. A més, també s'ha observat una reducció de la seua conductivitat així com

un desplaçament de l'espectre d'absorció cap a energies més elevades conforme augmenta la proporció de Mg [87, 88].

Tot i que es poden trobar estudis sobre la regió de l'aliatge ternari rica en Cd, no hem pogut trobar cap estudi experimental publicat sobre la regió d'altres concentracions de Mg. La falta de treballs experimentals en general sobre el creixement d'aquest aliatge és un fet malgrat el potencial interès descrit als treballs teòrics. Així, aquesta falta de referències, junt a l'atractiu repte d'abordar l'obtenció d'un aliatge potencialment molt interessant, ha estat el motiu pel qual el treball presentat en aquesta tesi s'ha centrat en l'estudi del creixement del MgCdO i concretament s'ha focalitzat en l'obtenció de la fase rica en magnesi. Cal tindre clar que, al llarg de tot aquest treball per referir-nos al compost genèricament utilitzarem indistintament els termes MgCdO o CdMgO, mentre que per fer referència a les fases riques en cadmi o magnesi, utilitzarem les formes $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ respectivament.

1.2 Motivació i Objectius

Com acabem de veure, els òxids II-VI en general presenten unes propietats físiques que els fan molt atractius per a potencials aplicacions en dispositius optoelectrònics. Així, els diferents aliatges entre òxids d'aquesta família permeten modificar aquestes propietats per adequar-les a les diverses necessitats. Malgrat la feina feta respecte els compostos ZnMgO i ZnCdO, els treballs sobre la síntesi i caracterització de les diferents propietats del MgCdO encara són molt escassos, sobretot de

la part de l'aliatge rica en contingut de Mg. És en aquest context on la recerca al voltant de la síntesi d'aquest compost cobra interès.

Així, el desenvolupament i millora del creixement de l'aliatge dels òxids de cadmi i magnesi és un desafiament que cal superar per poder disposar de capes d'aquest material amb la qualitat necessària per a la seua caracterització fonamental i la confirmació, a partir d'aquesta, del seu potencial. En aquest sentit, el creixement d'aquest material mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi ja ha estat provat, mentre que mitjançant la tècnica de MOCVD no ha estat analitzat fins el que nosaltres sabem. Tanmateix, amb aquesta tècnica de creixement ja s'han depositat amb èxit els aliatges ZnMgO i ZnCdO i la fan, per tant, una candidata ideal per al creixement del MgCdO [89, 90].

D'aquesta manera, l'objectiu principal d'aquesta tesi és la síntesi de l'aliatge dels òxids metàl·lics II-VI de Cd i Mg en forma de capes, intentant abastar el màxim rang de concentracions possible. Així, en primer lloc s'ha volgut eixamplar el rang de concentracions de les capes crescudes mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi per determinar les seues característiques morfològiques i estructurals. Per altra banda, també s'ha volgut abordar la síntesi d'aquest material emprant la tècnica MOCVD amb la finalitat de depositar l'aliatge en la regió de concentracions amb un elevat contingut de magnesi. D'aquesta manera el que es pretén és mirar de caracteritzar les seues propietats morfològiques, estructurals i de composició, així com facilitar l'estudi de les propietats òptiques.

Aquesta tesi és, per tant, un treball sobre el creixement cristal·lí i la caracterització fonamental de l'aliatge ternari MgCdO. Així, els

diferents capítols i seccions que la componen giren al voltant d'aquest objectiu amb la idea d'intentar explicar perquè ocorre cadascun dels comportaments observats.

1.3 Estructura de la tesi

La presentació d'aquesta tesi, estructurada en sis capítols, exposa de forma cronològica els resultats de les diferents experiències de creixement i de caracterització, explicant perquè s'ha fet el següent pas després de cada resultat.

- En aquest primer capítol, a mode d'introducció, s'ha fet un breu repàs de l'estat de l'art i es presenten els objectius i la motivació d'aquest treball.
- En els següents capítols es descriuen els mètodes de creixement cristallí per una banda, i les tècniques de caracterització per una altra. Així, en el Capítol 2 es fa un repàs de les tècniques d'esprai piròlisi i MOCVD, mètodes de creixement emprats en aquesta tesi, i es presenten algunes propietats dels substrats de safir utilitzats. A continuació, en el Capítol 3 es descriuen les tècniques de microscòpia electrònica, difracció de raigs X i caracterització òptica amb les que s'han obtingut els resultats exposats en aquest treball. A més, també es detallen els mètodes de càlcul o estimació dels diferents paràmetres estudiats.
- En el Capítol 4 s'exposen les experiències d'aquesta tesi consistents en el creixement de capes de MgCdO mitjançant una

tècnica ràpida, econòmica i versàtil com l'esprai piròlisi. Així, a més del procés de depòsit de les capes, també s'exposen les caracteritzacions morfològica i estructural d'aquestes.

- En el Capítol 5 s'expliquen els diferents estudis duts a terme en el creixement de capes de MgCdO mitjançant la tècnica de MOCVD. Concretament s'ha estudiat tant l'efecte de la concentració relativa de precursors metal·lorgànics, com l'efecte de la temperatura de creixement en la morfologia, estructura i composició de les capes obtingudes.
- Finalment, en el Capítol 6 es sumariitzen les conclusions generals d'aquesta tesi i es comenten algunes de les possibles vies per a donar continuïtat a aquest treball.

A més de l'estructura principal de la tesi que acabem de presentar, al final de la mateixa també es presenten un resum en anglès amb les principals conclusions d'aquest treball i dos Apèndixs amb aspectes directament relacionats amb el treball de creixement de l'aliatge MgCdO, però que s'ha decidit no incloure dins del cos principal de treball per tal de ser més concisos.

Capítol 2

Mètodes de Creixement Cristal·lí

La ciència dels materials, i més concretament el treball de síntesi de cristalls, sol ser un procés iteratiu en el que s'alterna la síntesi pròpiament dita dels materials amb la seua caracterització morfològica, estructural o de qualsevol altre tipus. Aquest procés és degut tant a la complexitat dels sistemes de creixement com a la natura dinàmica dels processos de formació dels materials [91]. Així, variant les condicions de creixement, es poden potenciar les característiques dels materials més adients en cada cas en funció dels resultats de la seua caracterització.

Els mètodes de creixement cristal·lí es poden classificar en dues opcions bàsiques. Per una banda, trobem la síntesi de materials en volum, on encabim mètodes com el Bridgman, Czochraski o THM

(per les sigles en anglès *Traveling Heater Method*), que es caracteritza per l'obtenció de grans lingots de material. Per altra banda trobem els mètodes de depòsit de capes primes on agrupem aquelles tècniques en les que la síntesi del material es duu a terme sobre un substrat. Els mètodes per al creixement de capes primes i altres nanoestructures són molt diversos i han estat documentats des de fa anys. Per al cas que ens ateny, el creixement dels esmentats òxids II-VI i els seus aliatges, trobem mètodes com la Deposició Física de Vapor o PVD (per les seues sigles en anglès *Physical Vapour Deposition*), la Deposició Química de Vapor o CVD (per les seues sigles en anglès *Chemical Vapour Deposition*), la Deposició Química Metal·lorgànica de Vapor o MOCVD (per les seues sigles en anglès *Metal Organic Chemical Vapour Deposition*), la tècnica d'Esprai Piròlisi o SP (per les seues sigles en anglès *Spray Pyrolysis*) o l'Epitàxia per Feix Molecular o MBE (per les seues sigles en anglès *Molecular Beam Epitaxy*) [92–96]. Al llarg d'aquesta secció descriurem tant els substrats de safir sobre els que s'han realitzat els depòsits en les experiències d'aquesta tesi, com les tècniques d'esprai piròlisi i MOCVD emprades per a la síntesi del MgCdO.

2.1 Els substrats de safir

Els mètodes de creixement de capes primes, com els utilitzats en aquesta tesi i que es descriuen en aquest capítol, en contraposició als mètodes de creixement de cristalls en volum, entre altres coses, es caracteritzen per la utilització de substrats. Els substrats són un element necessari en aquest tipus de creixements per dotar a les capes d'una base mecànica sobre la que poder ser transportades i que determi-

nen aspectes tan importants com l'orientació de les capes depositades. Així, idealment aquests materials han de ser robustos i inerts sota les condicions de creixement per evitar la seua difusió o reacció amb els elements precursors de la capa que s'hi està depositant.

Un material àmpliament utilitzat com a substrat en la ciència del creixement de cristalls és el safir. Aquest material és òxid d'alumini termodinàmicament estable [100] que cristal·litza en l'estructura de corindó presentant per tant una simetria romboèdrica. Malgrat això, per simplicitat normalment és descrit amb la simetria hexagonal. En la Figura 2.1 està representada la cel·la hexagonal del safir, formada per dotze àtoms d'alumini i díhuit d'oxigen [101]. A més, el safir és un dels minerals més durs tenint una duresa de 9 en l'escala de Mohs [99]. Aquestes propietats el doten d'una robustesa i estabilitat que han fet del safir un material àmpliament utilitzat com a substrat en el depòsit de capes cristal·lines i en particular el d'òxids, com es mostra al treball

Propietat	Valor
Paràmetre de Xarxa: a (Å)	4,763 [97]
	4,7580 [98]
Paràmetre de Xarxa: c (Å)	13,003 [97]
	12,9910 [98]
Densitat (g/cm^3)	3,97 [97]
	3,97-3,99 [99]
Temperatura de fusió	2053 °C [97]
	2323 K [99]
Energia de <i>band gap</i> (eV)	9,5 [99]

Taula 2.1: Propietats físiques del safir.

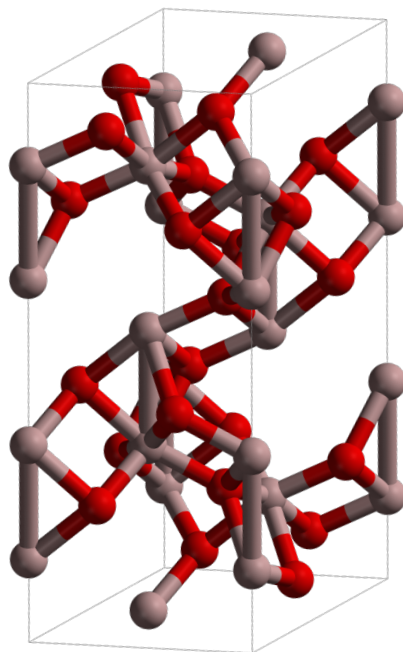


Figura 2.1: Cella unitat de l'estructura corindó. Les esferes clares representen els àtoms d'alumini i les roges els àtoms d'oxigen.

de Jesús Zúñiga *et. al.* en el que s'estudia el creixement de CdO sobre els diferents plans del safir [102].

Degut a aquestes característiques, i per l'experiència prèvia en el seu ús, les capes estudiades en aquesta tesi han estat depositades sobre substrats de safir (Al_2O_3) de l'empresa Kyocera. Les oblies estan tallades en una direcció determinada amb un error inferior a $0,25^\circ$ i polides per una cara. Concretament, de les diferents orientacions que presenten les oblies comercials de safir representades en la Figura 2.2, en aquesta tesi s'han utilitzat oblies orientades en els plans R i C.

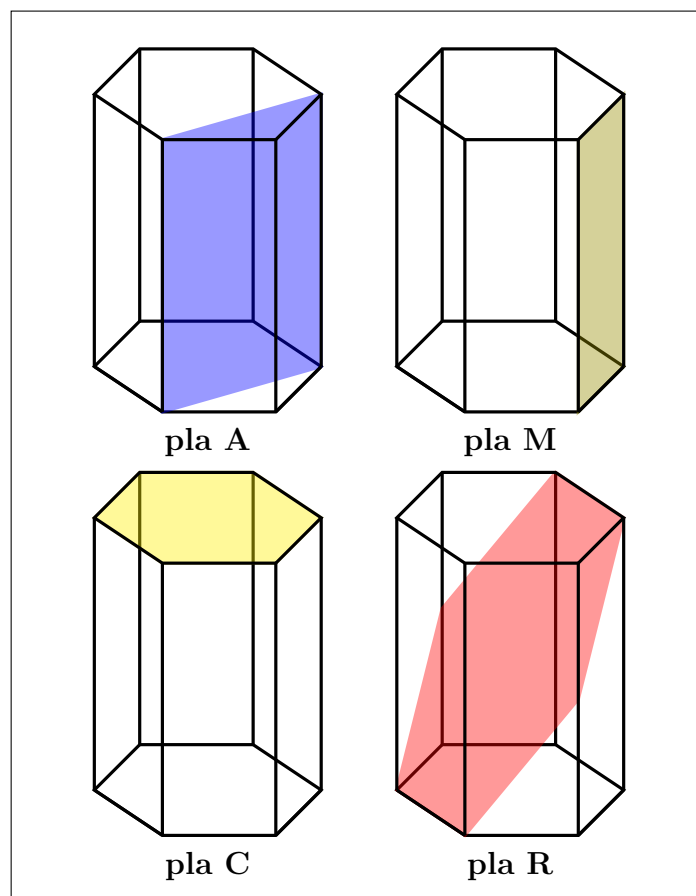


Figura 2.2: Plans cristal·logràfics a l'estructura hexagonal.

2.2 La tècnica d'Esprai Piròlisi

L'esprai piròlisi és un mètode de creixement cristal·lí econòmic, ràpid i a unes temperatures suficientment baixes per a que pugui ser compatible amb les tecnologies microelectròniques estàndard. És un mètode que permet sintetitzar una gran varietat de materials en for-

ma de capes primes o nanoestructurades i àmpliament utilitzat en la síntesi d'òxids [103]. És molt interessant, per tant, per a desenvoluparlo en processos de fabricació a gran escala de dispositius en els que s'integren materials amb propietats optoelectròniques com els descrits en la Secció 1.1.

2.2.1 Descripció del procés de creixement.

A grans trets, aquesta tècnica de creixement consisteix en vaporitzar sobre un substrat una dissolució que conté els materials precursors del cristall que volem depositar. Així, mitjançant processos d'oxidació i evaporació, aniran conformant-se les capes o estructures dels materials que s'estan sintetitzant. En aquest sentit, recentment Filipovic *et al.* han descrit els possibles mecanismes de transport i depòsit involucrats al procés de creixement [104].

Mitjançant aquesta tècnica de creixement, es té el control de paràmetres com la temperatura del substrat, la concentració de la dissolució precursora, la pressió del flux del gas portador o el temps de vaporització de la dissolució sobre el substrat. Aquest control dels paràmetres de creixement ens permet modificar-los per crear les condicions adients per a dur a terme la síntesi de diferents materials. La modificació d'aquestes condicions, per tant, es reflecteix en aspectes importants del producte final com són la morfologia, la mida de les nanoestructures o l'espessor de la capa [105, 106]. De tots aquests paràmetres alguns autors afirmen que la temperatura del substrat és el més crític ja que influeix en les possibles fractures, rugositat o cristallinitat de les capes i per tant en la seua qualitat [107]. Per d'altres però, el paràmetre

2.2. La tècnica d'Esprai Piròlisi

més crític és la tècnica d'atomització de la dissolució precursora ja que determina la mida de les gotes i la seua distribució sobre els substrats escalfats i per tant té una incidència directa en la morfologia resultant [108].

Els elements precursors són escollits de manera que a la temperatura del dipòsit, per una banda es produísca en la superfície del substrat la reacció necessària per formar el compost desitjat, i per altra els residus de la reacció siguin volàtils a aquesta temperatura [103]. El solut ha de dissoldre's completament i no reaccionar amb el dissolvent per evitar la precipitació de residus no desitjats. Típicament els precursors sòlids emprats en el creixement d'òxids els trobem en els acetats, els clorats o els nitrats [109–111], mentre que com a dissolvent s'utilitza aigua (H_2O), peròxid d'hidrogen (H_2O_2) o alcohols com l'etanol o el metanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ o CH_3OH). Així, en el treball presentat en aquesta tesi s'han utilitzat precursors sòlids de la família dels acetats combinats amb metanol i peròxid d'hidrogen. Finalment, les propietats físiques i químiques de la dissolució precursora determinen, junt amb altres factors, l'estructura i les propietats de les capes depositades que, per tant, poden ser modificades variant la composició d'aquesta dissolució [107]. És important, a més, emprar un gas de transport inert com el nitrogen amb el que no reaccionen els precursors abans d'arribar al substrat.

En la Figura 2.3 trobem un esquema d'un sistema d'esprai piròlisi on es mostren els seus dos components fonamentals. Per una banda tenim el sistema d'esprai o de vaporització amb el que s'atomitza la dissolució precursora i es vaporitza sobre el substrat i, per altra, també tenim el sistema calefactor amb el que es regula la temperatura del substrat durant el procés de creixement.

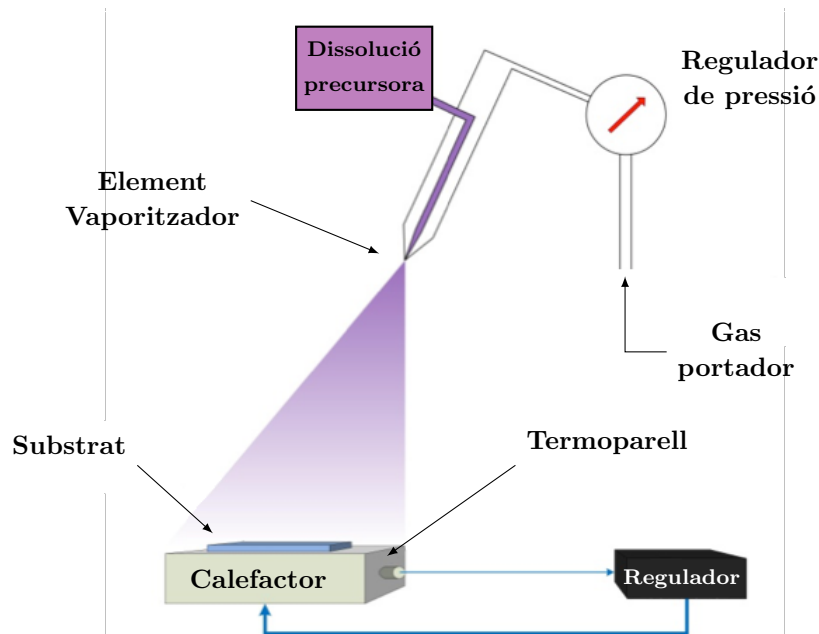


Figura 2.3: Esquema d'un sistema d'esprai piròlisi on es mostren els seus principals components.

L'aparent simplicitat tecnològica d'aquest mètode de creixement, el fa un bon candidat per a la producció a gran escala de dipòsits de diferents materials com els metalls nobles, els òxids metàl·lics o compostos superconductors entre d'altres. Malgrat aquesta simplicitat, l'esprai piròlisi té un gran nombre d'avantatges respecte d'altres tècniques de creixement cristal·lí. En primer lloc, ens ofereix, en principi, una manera senzilla de dopar qualsevol material simplement afegint una quantitat del material dopant en la dissolució precursora. A més, el fet de no requerir fer el buit el fa un candidat potencial per a la producció a gran escala en aplicacions industrials. Per altra banda, les característiques de les capes, com el seu grossor, són fàcilment modificades variant els diferents paràmetres de creixement, en aquest sentit,

canviant la dissolució precursora durant el procés d'esprai, es poden fabricar multi-capes o capes amb gradients de composició. Finalment, com la temperatura de treball és relativament reduïda, típicament entre 100 °C i 500 °C, comparada amb les temperatures que es poden arribar a assolir en altres processos de creixement, es poden produir capes primes sobre materials menys robustos. A més, els substrats emprats per al depòsit de les capes, en principi no tindran restriccions sobre la seua mida, forma o la seua composició [108].

2.2.2 Sistema d'esprai piròlisi utilitzat

El sistema d'esprai piròlisi que s'ha utilitzat per realitzar les experiències d'aquesta tesi exposades en el Capítol 4, està format pels diferents elements que es descriuen a continuació:

- Campana extractora.
- Sistema de Vaporització.
 - Element vaporitzador.
 - Bombona de nitrogen amb manòmetre.
- Sistema d'Escalfament:
 - Suport d'acer.
 - Termo-resistències.
 - Termoparells.
 - Equip regulador.

Capítol 2. Mètodes de Creixement Cristal·lí

El sistema d'esprai piròlisi utilitzat compta amb tres elements principals, en primer lloc tenim la campana extractora, dintre de la qual està emplaçat el sistema de depòsit pròpiament dit. Amb aquest element, per una banda s'aconsegueix un flux d'aire estable que ens garanteix la repetibilitat de les condicions de creixement i per altra s'eviten possibles acumulacions de gasos potencialment perillosos. En la Figura 2.4 podem observar el sistema vaporitzador format per l'element vaporitzador i pel subministre de gas portador, i el sistema d'escal-

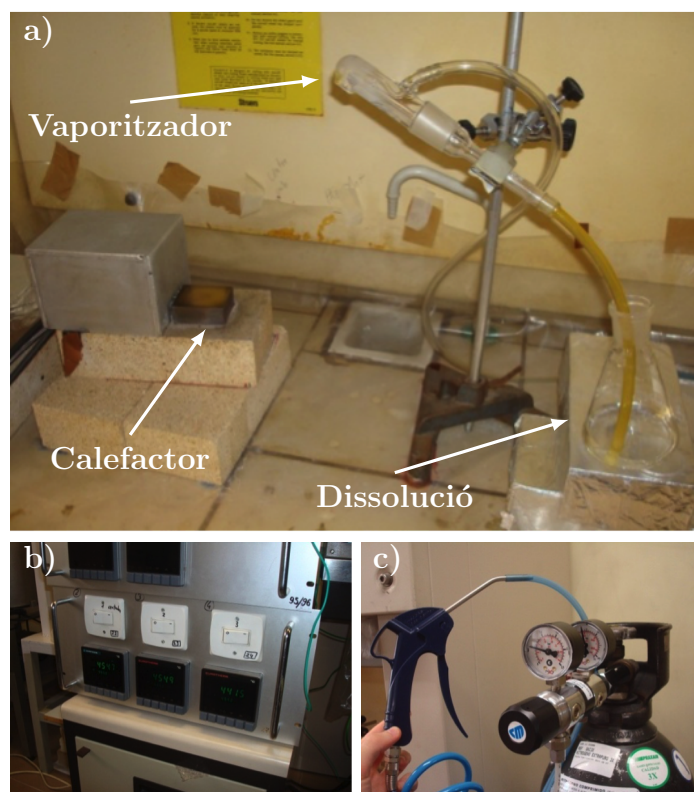


Figura 2.4: Sistema d'esprai piròlisi utilitzat on s'observen els seus principals components. **a)** Vista general, **b)** Detall controladors de temperatura i **c)** Detall bombona de nitrogen amb manòmetre.

fament format pel calefactor i els controladors. El funcionament del nostre sistema vaporitzador està basat en l'efecte Venturi, així quan introduïm un flux de N_2 a l'element vaporitzador, regulat mitjançant un manòmetre, aquest absorbirà la dissolució precursora d'un vas de precipitats vaporitzant-la sobre el substrat col·locat sobre el calefactor. Al seu torn, els controladors de temperatura del sistema d'escalfament regulen la potència subministrada a les termo-resistències, que formen junt amb el suport d'acer el calefactor, en funció de la lectura que fan els diferents termoparells i de la temperatura de consigna fixada.

Finalment, cal mencionar que en el marc del treball dins del grup d'investigació, es va dissenyar i implementar un nou sistema d'esprai piròlisi per disposar d'un major control de les variables involucrades al procés de creixement. El desenvolupament d'aquest nou sistema, amb el que s'ha estudiat el creixement de capes de l'aliatge ZnMgO [64, 65] o el depòsit de capes de ZnO sobre elèctrodes interdigitats per al desenvolupament de dispositius de sensat [112], està detallat en l'Apèndix A.

2.3 La tècnica MOCVD

La deposició química metal·lorgànica de vapor (MOCVD), també coneguda amb com a epitàxia metal·lorgànica de vapor (MOVPE per les sigles en anglès de *Metal Organic Vapour Phase Epitaxy*) és una tècnica de creixement cristal·lí en fase vapor amb la particularitat que s'empren materials metal·lorgànics com a precursors dels elements a depositar. Malgrat el debat existent entre els diversos autors sobre la

conveniència d'utilitzar una o altra denominació, aquesta diferència de nomenclatura no és deguda a variacions o diferències significatives en la tècnica de creixement sinó a la precisió amb la que es descriu el tipus de creixement que es duu a terme. Així el terme MOVPE implicaria un creixement epitaxial, és a dir, amb una relació donada entre les estructures de la capa i el substrat, mentre que el terme MOCVD tindria un sentit més ampli en el que no es tindria en compte la natura de les capes depositades [113, 114].

Els primers treballs sobre l'ús de productes metal·lorgànics com a precursors en processos de creixement de semiconductors i, per tant, de l'inici de la tècnica de MOCVD es remunten a unes patents dels anys 1954, 1962 i 1963 [115–117]. Tanmateix, s'ha considerat erròniament que la recerca científica amb aquesta tècnica de creixement va començar a final dels anys seixanta i principi dels setanta del segle passat amb la sèrie de treballs de Manasevit i Simpson *The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials* [118–121] ja que les patents esmentades no havien estat publicades en la literatura estàndard [114, 122].

Tot i que en un principi es pensava en la tècnica MOCVD com una eina de producció i en el MBE com a eina d'investigació científica, probablement degut al baix coneixement que es tenia de la hidrodinàmica i de la química subjacent, aquest pensament ha evolucionat i actualment ambdós mètodes són utilitzats per al creixement d'estructures amb un alt nivell de definició a nivell atòmic [122]. Alguns dels avantatges que presenta el MOCVD són la gran varietat de materials que es poden créixer degut a la seua versatilitat i ampli ventall de materials precursors disponibles, la possibilitat de tindre elevades velocitats

de creixement i per tant d'aconseguir capes gruixudes de l'ordre dels micròmetres o la capacitat de producció a gran escala [122, 123] amb la que en l'actualitat s'estan produint dispositius optoelectrònics com làsers, leds i en menor mesura foto-detectors [124].

2.3.1 Descripció del procés de creixement

Al procés de creixement MOCVD es fan arribar els precursors metal·lorgànics a la regió de creixement del reactor on es troben els substrats, mitjançant un flux d'arrossegament d'un gas inert, generalment H_2 , N_2 , He o Ar . Cal notar però, que per al creixement d'òxids com els estudiats en aquesta tesi, l'ús d'hidrogen com a gas d'arrossegament no és recomanable degut al seu caràcter reductor. Ja al reactor, mitjançant processos de difusió i convecció aquests precursors arribaran fins a la superfície dels substrats on es produirà l'adsorció. A la temperatura a la que es troben els substrats les molècules dels precursors es descomponen produint una sèrie de processos químics i físics que donen lloc, per una banda, a la formació de la capa del material i, per altra, a la generació de productes de rebuig que a través de processos de convecció i difusió tornaran al flux principal de gas d'arrossegament per a ser evacuats per tal que el procés de creixement es segueixi produint.

Aquesta incorporació de material a la xarxa cristal·lina no segueix un procés únic. Així, les molècules metal·lorgàniques adsorbides en la superfície del substrat poden reaccionar primer i a continuació difondre's per la superfície fins trobar un punt que siga energèticament favorable per a la seua incorporació a la xarxa o com a punt de nucleació, o poden difondre's fins als punts d'incorporació abans de reaccionar [125].

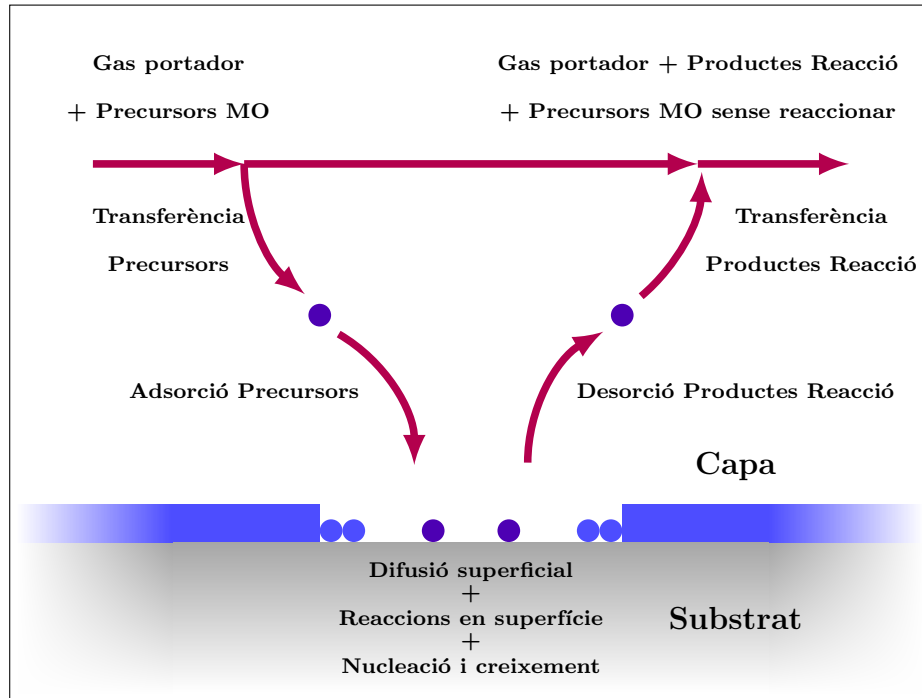


Figura 2.5: Esquema d'un procés de creixement en un reactor horitzontal mitjançant la tècnica de MOCVD.

Inclús també es poden produir reaccions en la fase gasosa abans de l'adsorció, fet que no és desitjable pel consegüent depòsit policristal·lí. Aquestes reaccions en la fase gasosa poden reduir-se introduint els diferents precursors a la zona de depòsit per vies diferents [126].

Així, podem recollir la sèrie de passos que generalment ocorren de forma seqüencial en un procés MOCVD com [127]:

1. Transport dels precursors fins a la regió de creixement del reactor.

2. Transferència dels precursors des del flux principal de gas a la superfície dels substrats.
3. Adsorció dels precursors en la superfície dels substrats.
4. Difusió superficial, reaccions químiques, nucleació i formació de cristalls.
5. Desorció des productes restants de la reacció química.
6. Transferència dels productes de la reacció al flux principal.
7. Evacuació dels productes de la reacció fora de la regió de creixement.

Aquests passos es produeixen consecutivament, de manera que la velocitat global del procés de creixement vindrà determinada per la velocitat del pas més lent de tots. Malgrat que és el pas més lent el que determina la velocitat del procés, és important remarcar que una vegada assolit l'equilibri tots els passos es produeixen a la mateixa velocitat.

En aquest sentit, en el processos de deposició química metal·lorgànica de vapor podem distingir diversos règims de treball en funció de quin és el pas limitant de la velocitat final de procés de creixement. Així, tindrem un règim en el que el procés està limitat per la entrada de material si són els passos relacionats amb el subministrament de precursors o evacuació de residus (1 i 7) els que limiten la velocitat. Per altra banda tenim el règim difusiu o de transport de massa, quan els passos que representen la transferència de matèria entre el flux principal de gas i la superfície dels substrats (2 i 6) són els que limiten

la velocitat del procés. Finalment, si els limitants de la velocitat són els passos 3, 4 i 5, que representen els processos físics i químics amb la superfície o sobre aquesta i que condueixen a la formació de les capes, parlem de règim cinètic [123, 125, 127].

2.3.2 Descripció del sistema MOCVD

Per a poder dur a terme satisfactòriament el creixement de cristalls mitjançant la tècnica de MOCVD, és necessària la utilització d'un complex sistema experimental en el que, a banda de les qualitats i exigències pròpies d'un sistema d'aquestes característiques, es garantiscuen les condicions de seguretat necessàries per a treballar amb materials perillosos com ho poden ser alguns dels precursors metal·lòrgànics. En aquest sentit, un sistema de creixement per MOCVD no està constituït només pel reactor on tenen lloc les reaccions químiques que condueixen al creixement de cristalls, sinó que també consta d'una complexa xarxa de vàlvules i canalitzacions amb la que es controlen els fluxos del gas d'arrossegament i dels precursors que entren al reactor.

En la Figura 2.6 trobem un esquema simplificat d'un sistema de MOCVD en configuració *Vent-Run*, que ens servirà per descriure el funcionament d'aquest tipus d'equips seguint el recorregut dels diferents fluxos de gas que s'utilitzen als creixements. Els fluxos de cadascuna de les línies estan determinats per llurs controladors de flux màssic (MFC per les sigles en anglès de *Mass Flow Controller*) dels que descriurem el seu funcionament posteriorment.

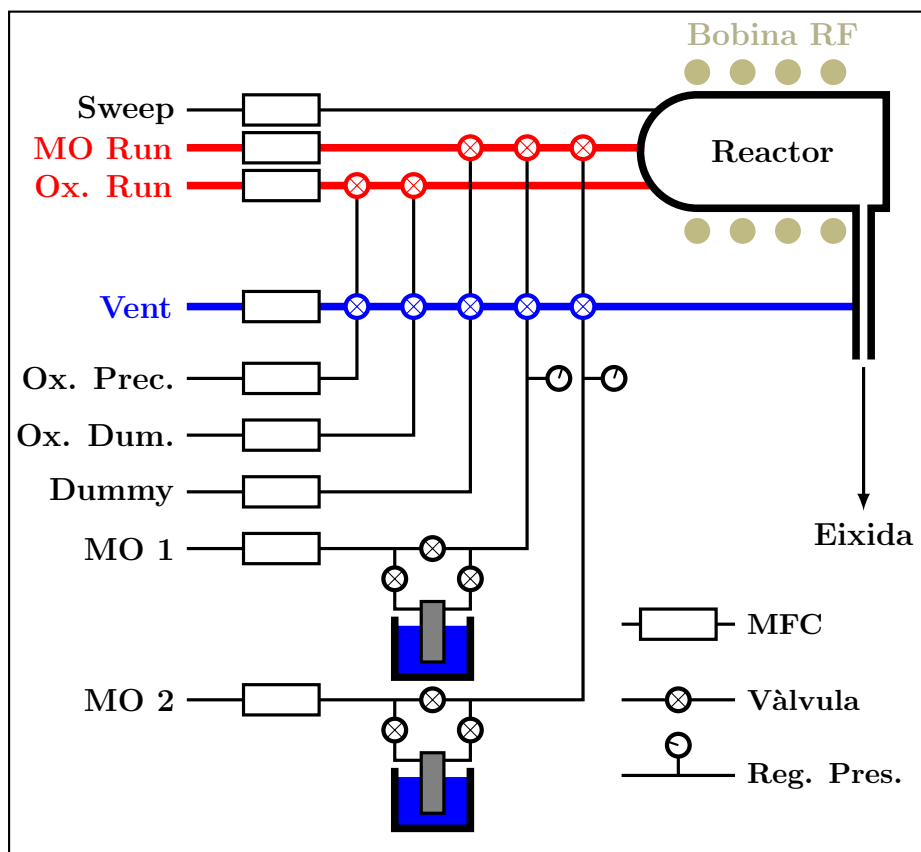


Figura 2.6: Esquema simplificat d'un sistema de MOCVD.

En primer lloc, com podem observar, el sistema compta amb dues branques principals, la branca *Run* i la branca *Vent*. La branca *Vent* va directament a l'eixida del sistema sense passar prèviament pel reactor i s'utilitza per evacuar els fluxos de gas portador i de precursors que no es volen fer passar pel reactor en algun pas determinat del creixement. Per altra banda, la branca *Run* s'utilitza per conduir els diferents fluxos a l'interior del reactor. Així, totes les línies del sistema desembocaran en la branca *Run* o en la *Vent* depenent del pas de creixement en el

que ens trobem. És molt important mantindre la pressió d'ambdues branques compensada al llarg de tot el procés de creixement per evitar la possible formació de remolins al flux principal de gas o l'aparició de fluxos inversos quan es re-dirigeix una línia del *Run* al *Vent* o viceversa. Per a tal efecte, normalment es disposa d'un regulador electrònic que controla el flux de la branca *Vent* i per tant, com veurem posteriorment, la pressió d'aquesta branca.

Com s'observa en l'esquema de la Figura 2.6, els precursors són introduïts al reactor per entrades separades. Així, els diferents precursors metal·lorgànics seran introduïts per l'entrada superior, mentre que els precursors de l'oxigen ho seran per l'entrada inferior. D'aquesta manera, a banda d'evitar o, si més no, reduir possibles pre-reaccions en la fase vapor en l'interior de les línies, la uniformitat de les capes al llarg de l'eix del reactor pot ser controlada modificant la ràtio dels fluxos de les entrades superior i inferior [128]. A banda de les entrades al reactor pròpiament dites a través de la branca *Run*, també es disposa d'una entrada addicional per la línia *Sweep*. A través d'aquesta línia s'introdueix al reactor un flux de gas d'arrossegament amb el que s'estabilitza el flux de precursors de les altres entrades confinant-lo en l'interior del deflector que és on es troben els substrats (Consultar esquema de l'interior del reactor en la Figura 2.7).

A banda de les branques principals, tenim les línies dels precursors que desemboquen bé en la branca *Run* quan són introduïts al reactor, o bé en la branca *Vent* quan no es volen fer passar per l'interior d'aquest. Entre aquestes línies trobem les línies dels precursors metal·lorgànics, la línia del precursor d'oxigen i línies auxiliars amb les que introduïm fluxos addicionals de gas d'arrossegament al siste-

ma. Els precursors metal·lorgànics estan confinats en uns recipients que anomenem borbolladors i en els que fent passar el gas portador arrosseguem les molècules del material. Com a precursor de l'oxigen, segons les característiques de cada tipus de creixement podem utilitzar directament un gas oxidant com el N_2O o el O_2 , o un alcohol com el *tert*-butanol ($t\text{-BuOH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$) o inclús H_2O que tindrem també dintre de borbolladors [129–133]. Per altra banda, també disposem d'unes línies auxiliars que anomenem *Dummy* que utilitzem per compensar les variacions de flux produïdes quan canviem alguna de les línies de la branca *Run* a la *Vent* o viceversa. És a dir, per la línia *Dummy* del precursor de l'oxigen passa la mateixa quantitat de flux que per la línia de l'oxigen, i per la línia *Dummy* dels metal·lorgànics, passa la mateixa quantitat de flux que la suma de fluxos de les línies dels metal·lorgànics que emprem en cada creixement. Així, alternant l'entrada al reactor de les línies *Dummy* amb la de les línies de precursors, mantindrem sempre la mateixa quantitat de flux dintre del reactor i evitarem possibles turbulències o remolins durant el pas de creixement.

Finalment, en l'interior del reactor trobem diversos elements importants com el deflector i el susceptor. El deflector és una peça, normalment de quars, que s'utilitza per conduir els fluxos de gas per l'interior del reactor, mentre que el susceptor és l'element mitjançant el qual escalfarem els substrats a la temperatura desitjada en cada creixement. En la Figura 2.7 tenim un esquema de com s'emplacen aquests elements dintre del reactor. Com es pot observar, el susceptor es col·loca dins del deflector i els substrats sobre aquest. Aquest conjunt s'introdueix dintre del reactor de manera que el susceptor i la part de dalt del deflector queden enrasats amb les entrades inferior i

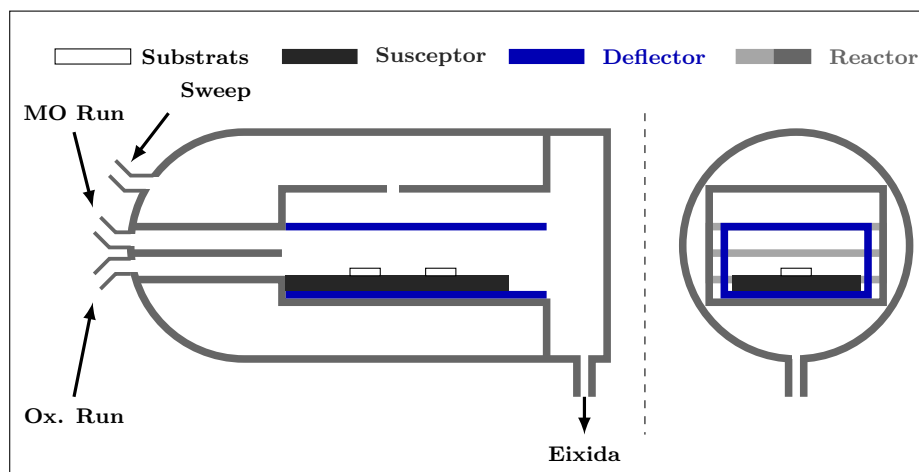


Figura 2.7: Esquema d'un reactor horitzontal d'un sistema de MOCVD.

superior respectivament. Aquest fet, a més d'afavorir un flux laminar, ens confina la presència de precursors dintre del deflector evitant així la seua dispersió espacial. A més, cal notar que el flux de gas d'arrossegament de la línia *Sweep* és introduït al reactor per l'exterior del deflector de manera que al ocupar aquest espai ajuda a confinar els precursors dins del deflector.

Per controlar la temperatura dels substrats es disposa d'un sistema PID (per les sigles en anglès de *Proportional-Integral-Derivative controller*) el qual, prèvia mesura de la temperatura en l'interior del reactor mitjançant un termoparell, escalfa el susceptori a la temperatura indicada. Per a tal efecte el sistema dóna potència a una bobina de radio freqüència situada al voltant del reactor, així degut a la inducció electromagnètica es creen corrents de Foucault al susceptori que l'escalfen mitjançant l'efecte Joule. Els susceptors generalment són peces

de grafit recobertes d'una capa de carbur de silici (SiC) per evitar tant la difusió del grafit com l'absorció d'espècies per part del suscepter.

2.3.2.1 Controladors de flux màssic (MFC)

Com s'ha comentat anteriorment, el flux de cadascuna de les línies del sistema ve determinat pel seu respectiu controlador de flux màssic. Aquests elements estan controlats electrònicament pel sistema de manera que els indiquem el tant per cent del flux màxim de gas permès per cada MFC. Estan calibrats per donar una lectura del flux en unitats de *volum/temps* en condicions estàndard de pressió i temperatura, típicament en *sccm* (*Standard Cubic Centimeters per Minute*) o, en el cas de les branques principals, en *slm* (*Standard Litres per Minute*). Així, la mesura que proporcionen no està afectada per les condicions de pressió i temperatura del sistema.

El seu funcionament és el següent:

- En l'entrada del MFC el flux de gas es divideix en dos de manera que una part passa pel sensor i una altra pel bypass.
- El sensor detecta la quantitat de flux mesurant la variació de temperatura que aquest produeix i ho transforma en un senyal elèctric.
- Aquest senyal per una banda és convertit en un senyal lineal de 0 a 5 V que és el que arriba a l'usuari com a lectura, i per altra s'envia a un circuit comparador.

- El circuit comparador compara aquest senyal amb el senyal de consigna i actua sobre la vàlvula de control per tal de que la diferència entre ambdós senyals siga zero.

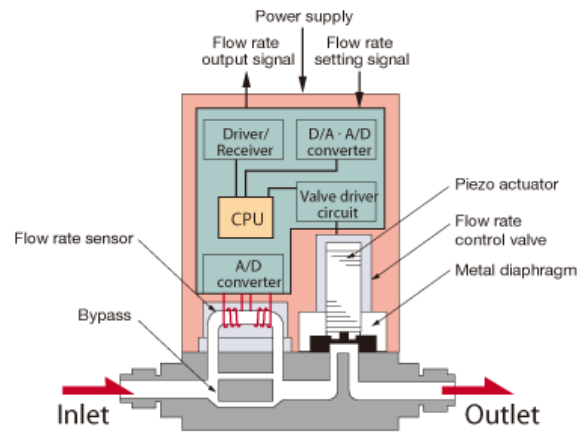


Figura 2.8: Esquema de funcionament d'un controlador de flux massiu (MFC). Imatge extreta de [134].

És a dir, en l'entrada del MFC el flux es divideix per a passar pel bypass i pel sensor. La quantitat de gas que passa pel sensor és proporcional a la quantitat de gas total, de manera que mesurant-la tenim una mesura del flux total que passa pel MFC. El disseny del bypass juga un paper fonamental per evitar fluxos de caràcter turbulent. El sensor està format per un capil·lar rodejat de dues termoresistències que l'escalfen. El pas de gas pel seu interior redueix la temperatura de les dues termoresistències. Així, la diferència de temperatura creada entre elles ens dóna una mesura de la quantitat de flux que hi està passant. Aquesta mesura del flux es compara amb el senyal de consigna i s'actua sobre la vàlvula de control per a que la diferència entre els dos senyals siga zero. Aquesta configuració en forma de circuit amb un llaç

de realimentació proporciona protecció front als canvis ambientals de pressió i temperatura i garanteix un flux estable. En altres paraules, el MFC manté sempre el flux d'acord amb el valor de consigna.

Els MFC basats en sensors tèrmics com els descrits més amunt, generalment estan calibrats per al seu ús amb nitrogen. Quan s'utilitzen altres gasos, la seua diferència de calor específica i densitat amb el nitrogen proporcionen una lectura incorrecta de la quantitat de gas que hi està passant. En la Taula 2.2 trobem els factors multiplicadors que s'han d'aplicar a la lectura dels MFC per a diferents gasos utilitzats als processos de MOCVD. Per exemple, quan s'utilitza O_2 , si la lectura dels MFC és de 100 *sccm* el flux real serà $100 \text{ sccm} \cdot 0,993 = 99,3 \text{ sccm}$.

	N_2	H_2	He	O_2
Factor corrector	1	1,01	1,45	0,993

Taula 2.2: Factors correctors del flux dels MFC per a diferents gasos [135].

2.3.2.2 Precursors i borbolladors

Un paràmetre que és imprescindible conèixer i poder controlar en qualsevol procés de creixement cristal·lí és la quantitat de material precursor que s'aporta al sistema. Com hem comentat breument amb anterioritat, als sistemes MOCVD els precursors metal·lorgànics estan confinats en uns recipients que anomenem borbolladors (Figura 2.9) i dels que extraïem el material fent passar un flux de gas d'arrossegament pel seu interior. Els precursors metal·lorgànics poden presentar-se en forma sòlida però en la major part dels casos treballem amb precursors

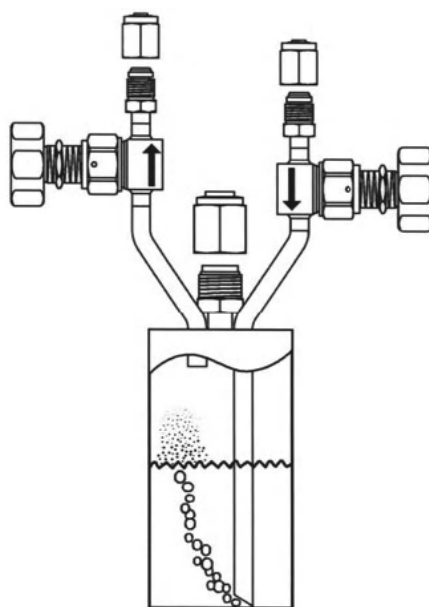


Figura 2.9: Esquema intern d'un borbollador de precursors metal·lorgànics de MOCVD. Imatge extreta de [122].

líquids [122]. El nom de borbollador ve del mecanisme amb el que arrosseguem el precursor per extraure'l del seu interior, ja que l'entrada de gas arriba amb un tub fins la part de sota del borbollador produint bombolles de gas que arrossegueu el material en el seu camí cap a la superfície. Així, per mesurar la quantitat de material que estem extraient haurem de basar-nos en un model teòric per determinar-la en funció dels diferents paràmetres de control com la temperatura del precursor, el flux de gas d'arrossegament per l'interior del borbollador o la pressió dins d'aquest.

Per a la descripció del model seguirem el treball de Betsch sobre els paràmetres de control en un sistema MOCVD [136]. En primer

lloc, considerem que els gasos amb els que treballem segueixen la llei dels gasos ideals. Així, assumim que en l'interior del borbollador el gas d'arrossegament i el vapor del precursor metal·lorgànic formen una mescla ideal:

$$\frac{n^{mo}}{P_p^{mo}} = \frac{n^{ga}}{P_p^{ga}} \quad (2.1)$$

on les variables n i P_p representen el número de mols i les pressions parcials respectivament, i els superíndexs mo i ga representen el precursor metal·lorgànic i el gas d'arrossegament respectivament.

Com sabem que la pressió del sistema, en aquest cas del borbollador (P_b), és igual a la suma de les pressions parcials del gas d'arrossegament (P_p^{ga}) i del precursor metal·lorgànic (P_p^{mo}) tenim que:

$$n^{mo} = n^{ga} \cdot \frac{P_p^{mo}}{P_b - P_p^{mo}} \quad (2.2)$$

Finalment, com la pressió del sistema és molt més gran que la pressió parcial del metal·lorgànic ($P_b \gg P_p^{mo}$), i considerant que estem en situació d'equilibri dinàmic, és a dir que la mescla de gasos està saturada i per tant la pressió parcial del metal·lorgànic és igual a la seua pressió de vapor ($P_p^{mo} = P_v^{mo}$), tenim:

$$n^{mo} = n^{ga} \cdot \frac{P_v^{mo}}{P_b} \quad (2.3)$$

que en termes de fluxos quedaria:

$$F_{(mols/temps)}^{mo} = F_{(mols/temps)}^{ga} \cdot \frac{P_v^{mo}}{P_b} \quad (2.4)$$

D'aquesta manera, si sabem el nombre de mols de gas portador per unitat de temps, la pressió de vapor del precursor i la pressió en l'interior del borbollador, podem calcular la quantitat de mols de precursor metal·lorgànic que estem extraient per unitat de temps.

Com hem vist en l'apartat anterior que el control dels fluxos mitjançant els MFC ens dona una mesura en *sccm* o *slm* i, a més, sabem que 1 *mol* de gas ideal ocupa 22,4 litres en condicions estàndard, tenim una relació directa entre la mesura dels MFC i la quantitat de mols per unitat de temps de gas d'arrossegament:

$$F_{(mols/min)}^{ga} = \frac{F_{(sccm)}^{ga}}{22400} \quad (2.5)$$

Per tant, l'equació per calcular la quantitat de mols per unitat de temps del precursor metal·lorgànic queda:

$$F_{(mols/min)}^{mo} = \frac{P_v^{mo}}{P_b} \cdot \frac{F_{(sccm)}^{ga}}{22400} \quad (2.6)$$

Per altra banda, sabem que la pressió de vapor d'un material, depèn exclusivament de la natura d'aquest material i de la seua temperatura. Així, els proveïdors dels precursors metal·lorgànics ens indiquen quina

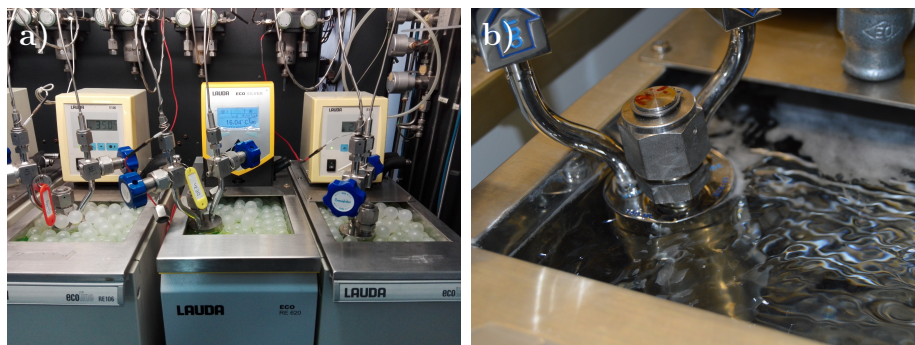


Figura 2.10: Banys termostàtics d'un sistema MOCVD. **a)** Vista general i **b)** Detall d'un borbollador dins del bany termostàtic.

és la pressió de vapor de cada material en funció de la temperatura seguint l'equació simplificada d'Antoine o equació d'August [137, 138]:

$$\log_{10} P_v^{mo} = A - \frac{B}{T} \quad (2.7)$$

on A i B són dues constants donades per a cada material i T és la temperatura en kelvin. Així, controlant la temperatura dels borbolladors determinarem la pressió de vapor dels precursors metal·lorgànics, i per tant podrem controlar la quantitat de matèria que introduïm al reactor. Per controlar la temperatura dels borbolladors, aquests són introduïts en uns banyes termostàtics (Figura 2.10) i així mantenim els precursors a una temperatura determinada durant tot el procés de creixement.

Com extraïem de l'Equació 2.6, per determinar la quantitat de matèria que introduïm al reactor necessitem saber el flux de gas d'ar-

rossegament que fem passar pels borbolladors, la temperatura del precursor que ens determina la seua pressió de vapor, i la pressió dins del borbollador. La temperatura i el flux del gas d'arrossegament els controlem mitjançant els banys termostàtics i els MFC respectivament però, el control de la pressió és quelcom més complicat i ho expliquem al següent apartat.

Com hem comentat anteriorment, la tècnica de MOCVD és una deposició química en fase vapor amb la particularitat que com a precursors s'empren compostos metal·lorgànics. En el sentit estricte de la paraula, un compost metal·lorgànic (o organometàl·lic) és una material amb un enllaç directe entre un metall i un àtom de carboni. Tanmateix, la definició de MOCVD s'emptra per definir tots aquells processos de deposició química en els que s'utilitzen precursors on el metall està enllaçat amb una molècula orgànica independentment de l'àtom on estiga l'enllaç [139].

Per al treball de creixement de l'aliatge ternari dels òxids de cadmi i magnesi mitjançant la tècnica MOCVD, s'han utilitzat com a precursors del cadmi i del magnesi els compostos metal·lorgànics di-metil cadmi (DMCd) i bis(metil-ciclopentadienil) magnesi ((MCp)₂Mg) respectivament. Algunes de les propietats d'aquests precursors estan reflectides en la Taula 2.3. En les Figures 2.11 i 2.12 estan representades les molècules d'ambdós precursors.

La utilització del DMCd com a precursor és conseqüència de l'ampli coneixement que es té de les propietats d'aquest material i el seu ús generalitzat en la tècnica MOCVD [140]. Tot i estar menys estudiat, el (MCp)₂Mg té una pressió de vapor més elevada que altres precursors

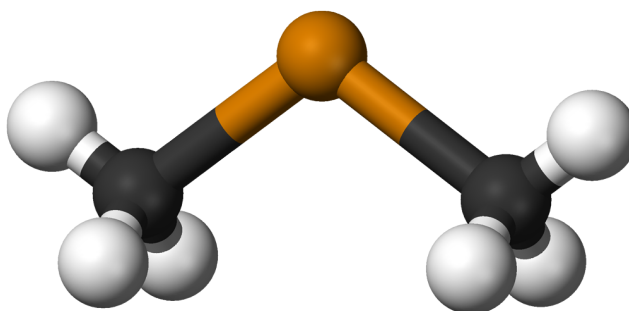


Figura 2.11: Molècula del precursor DMCD. Les esferes blanques representen els àtoms d'hidrogen, les negres els de carboni i la taronja central el de cadmi.

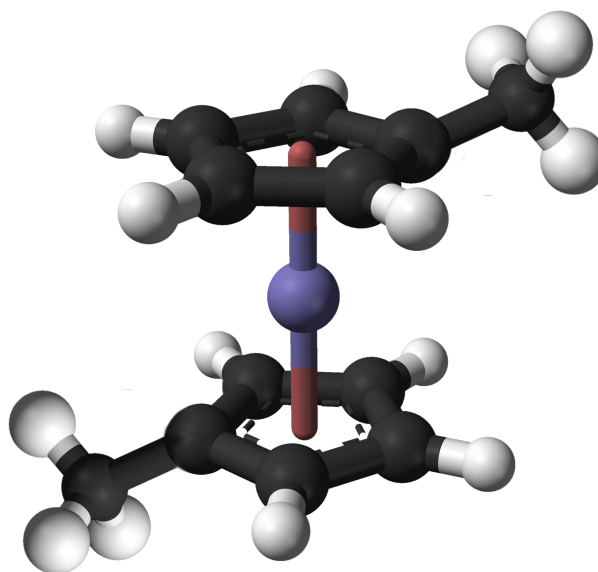


Figura 2.12: Molècula del precursor (MCp)₂Mg. Les esferes blanques representen els àtoms d'hidrogen, les negres els de carboni i la blava central el de magnesi.

de Mg afavorint així l'extracció de molècules d'aquest material [141]. Així, la pressió de vapor d'aquests materials ve determinada per les equacions [142–144]:

$$\log_{10} P_v^{DMCd}(mmHg) = 7,764 - \frac{1850}{T(K)} \quad (2.8)$$

$$\log_{10} P_v^{(MCp)_2Mg}(mmHg) = 7,3 - \frac{2358}{T(K)} \quad (2.9)$$

Propietat	DMCd	(MCp) ₂ Mg
M. molar (<i>g/mol</i>)	142,484 [145]	182,549 [145]
T. Ebullició (°C)	105,5 [113,146,147]	80,4 [148,149]
T. Fusió (°C)	-4,5 [113,146,147]	29 [113,124]
Densitat (<i>g/cm³</i>)	1,985 [146,147]	-
P. de vapor (<i>mmHg</i>)	10,378 a 1 °C	0,557 a 39 °C

Taula 2.3: Propietats físiques dels precursors MO.

A més dels precursors metal·lorgànics, com s'ha comentat anteriorment, per al creixement d'òxids és necessari disposar d'una font d'oxigen que en les condicions adients permeti la formació dels òxids. En aquest sentit, al llarg d'aquesta tesi s'ha treballat tant amb O₂, l'entrada del qual al reactor és regulada mitjançant un MFC, com amb *tert*-butanol. Aquest alcohol es presenta en forma líquida a partir dels 25-26 °C [150] i, talment com amb els precursors metal·lorgànics, es troba dins d'un borbollador del que s'extrau fent passar pel seu interior un flux del gas d'arrossegament. Així, l'Equació 2.10 ens proporciona

la relació entre la temperatura del borbollador i la pressió de vapor del *tert*-butanol:

$$\log_{10} P_v^{tert-butanol}(mmHg) = 10,14 - \frac{2545}{T(K)} \quad (2.10)$$

2.3.2.3 Flux i pressió

Com hem vist en l'apartat anterior, la pressió en les línies del sistema MOCVD és un paràmetre important que determina la quantitat de material que introduïm al reactor durant el procés de creixement. El seu control i regulació no és gens trivial ja que no estem front a un sistema estàtic sinó que tenim un flux continu. Així, analitzarem la línia com un sistema dinàmic que comença als controladors de flux màssic, on s'introdueix un flux controlat, i acaba en un regulador de pressió abans de desembocar en les branques *Vent* o *Run*. Aquest regulador de pressió, pot consistir en una vàlvula d'agulla amb la que fixarem l'obertura d'un orifici o en una vàlvula controlada dinàmicament per un regulador electrònic PID.

La pressió d'un flux de gas a través d'un orifici varia com [136]:

$$P_b^2 - P_s^2 = c^2 \cdot F^2 \quad (2.11)$$

on P_b és la pressió de la línia i per tant la pressió del borbollador, P_s és la pressió del sistema, és a dir, la pressió al reactor i a les branques *Vent* i *Run*, F és el flux a través de l'orifici i c és una constant de

proporcionalitat que ve determinada per la geometria de l'orifici, per la seua mida i per les propietats del gas.

Per veure com es veuen afectades la pressió dintre de les línies i el flux de precursors metal·lorgànics en funció del flux de gas d'arrossegament, per a una pressió del sistema i un orifici determinats, ho farem amb un exemple gràfic comparant els resultats quan les línies tenen un orifici, i per tant una caiguda de pressió, i quan les línies no tenen cap restricció i es troben a la pressió del sistema. Per a l'exemple, considerarem una pressió del sistema de $P_s = 300 \text{ torr}$, una pressió de vapor del metal·lorgànic de $P_v^{mo} = 5 \text{ torr}$ i un orifici fixat de manera que done una caiguda de pressió de 200 torr quan hi fem passar un

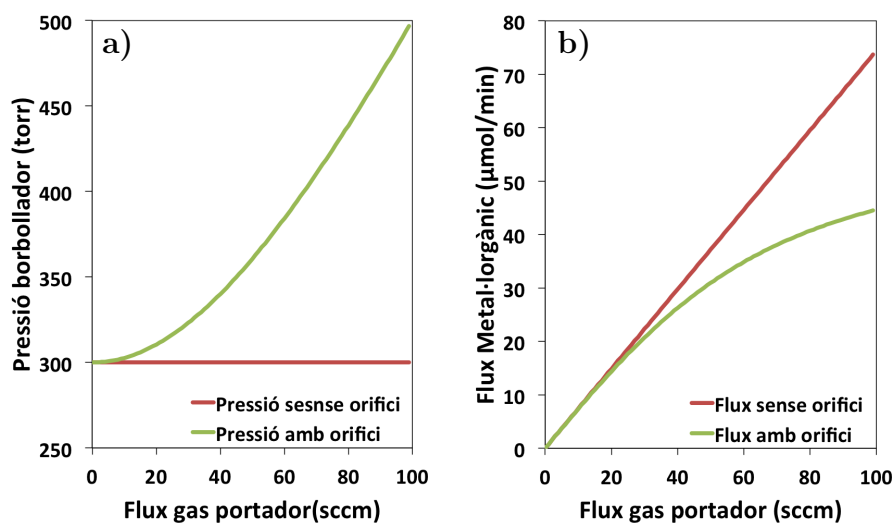


Figura 2.13: Variació de **a)** les pressions i **b)** els fluxos de metal·lorgànic en funció del flux de gas d'arrossegament per a un sistema amb $P_s = 300 \text{ torr}$, $P_v^{mo} = 5 \text{ torr}$ i $c = 4 \text{ torr} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$.

flux de 100 *sccm* ($c = 4 \text{ torr} \cdot \text{min}/\text{cm}^3$). En la Figura 2.13a podem observar el comportament de la pressió en el borbollador quan la línia té un orifici i quan no té cap restricció. En el primer cas observem com la pressió augmenta seguint l'Equació 2.11, mentre que al segon la pressió es manté constant al valor de la pressió del sistema. Com ens indica l'Equació 2.6, aquesta variació de la pressió implica també una variació del flux de precursor metallorgànic (Figura 2.13b). Així, mentre que al cas en que la línia no té cap restricció el flux de precursor varia linealment amb el flux de gas d'arrossegament, quan tenim un orifici l'augment de la pressió redueix la quantitat de flux de MO.

Un cas particular és el límit on $P_b \gg P_s$, en aquest cas l'Equació 2.11 quedaria:

$$F = \frac{P_b}{c} \quad (2.12)$$

Aproximant el flux com al flux del gas d'arrossegament ($F = F^{ga}$), si combinem les Equacions 2.4 i 2.12, tenim:

$$F^{mo} = \frac{P_v^{mo}}{c} \quad (2.13)$$

És a dir, en aquest cas particular, el flux de precursor metallorgànic és independent del flux de gas d'arrossegament i només depèn de la pressió de vapor del precursor, i per tant de la seua temperatura, i de la geometria de l'orifici. En l'exemple anterior, aquesta situació es tradueix en un comportament asimptòtic del flux de precursor metal-

lorgànic que té el seu límit en $F^{mo} = 55,8 \mu\text{mol}/\text{min}$ quan la pressió del borbollador és molt més gran que la pressió del sistema.

Tenint clar tot això, anem a veure com es regulen els fluxos i les pressions a un sistema MOCVD. En primer lloc, com sabem, els fluxos de gas d'arrossegament de cadascuna de les línies venen determinats pels MFC i són independents de qualsevol altre paràmetre. Per altra banda, la pressió del sistema (P_s) es regula amb una bomba d'extracció i una vàlvula de papallona situada a l'eixida del reactor controlada amb un regulador electrònic PID. Amb aquest regulador fixarem la pressió del reactor i per tant també la pressió de la branca *Run*. Com s'ha indicat més amunt, és molt important que la diferència de pressió entre les branques *Run* i *Vent* siga zero. El control de la pressió de la línia *Vent* es fa modificant per un costat el flux que passa per ella amb un MFC i, per altre, la restricció (com d'oberta està una vàlvula) que té aquesta línia abans d'arribar a la bomba de buit. Fixades la pressió del sistema i els fluxos de les línies es pot determinar la pressió de les línies dels metal·lorgànics actuant sobre les vàlvules d'agulla o reguladors PID de cadascuna d'elles.

Cal notar que als sistemes que compten només amb una vàlvula d'agulla per regular la pressió de les línies, quan es modifica el flux de gas d'arrossegament que passa per elles, també es modifica la pressió i per tant es té un control molt deficient de la quantitat de precursor que fem arribar al reactor. En canvi amb un regulador PID, si es varia el flux de la línia, el regulador actua sobre l'orifici per mantindre constant la pressió i així tindre una relació lineal entre el flux de gas d'arrossegament i el flux de precursor. Per evitar el problema que tenen els sistemes amb vàlvula d'agulla, una solució simple és afegir-hi

una línia paral·lela a la línia on tenim el borbollador i que aquestes es junten just abans de la vàlvula d'agulla. Si els MFC d'aquestes línies treballen de manera conjunta de manera que el flux total que passa per l'orifici es manté constant, s'aconseguirà una pressió estable i el flux de precursor dependrà linealment del flux de gas d'arrossegament que passe pel borbollador.

També cal afegir que com la pressió de les línies es regula a través de les branques *Run* i *Vent*, aquesta sempre serà major o igual que la pressió del sistema ($P_b \geq P_s$), aspecte que ajuda a evitar fluxos inversos que puguen fer malbé l'equip. Així, en els processos de creixement a baixa pressió, es podrà reduir o augmentar la pressió dels borbolladors mentre que en els processos en els que treballem a pressió atmosfèrica només es podrà fixar la pressió dels borbolladors per sobre dels 760 *torr* i no reduir-la per sota.

2.3.3 Sistema de MOCVD utilitzat

Per a la realització d'aquesta tesi s'ha treballat amb dos sistemes de creixement MOCVD. Per una banda tenim l'equip Quantax 226 disponible als laboratoris del grup de creixement cristal·lí de la Universitat de València, i per altra l'equip MR Semicon pertanyent al *Groupe d'Étude de la Matière Condensée* GEMaC de la *Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines* a França.

2.3.3.1 MR Semicon

El sistema de MOCVD emprat per al creixement de MgCdO a baixa pressió és un model no comercial de MR Semicon (Figura 2.14) fabricat l'any 1993 y reconvertit el 2006 per canviar la interfície substituint la consola de control per un ordinador i poder passar a controlar tots els seus paràmetres més còmodament i visual. Disposa d'un reactor horitzontal (Figura 2.15) en configuració *Vent-Run* amb el que es pot arribar a una temperatura de $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ mitjançant una bobina d'inducció. A més, també disposa d'un sistema de refrigeració hidràulica per a la tapa per protegir les juntes i evitar possibles fugues si aquestes es fan malbé. La pressió de treball es pot reduir fins els 30 torr mitjançant un control PID i una bomba de buit, amb la que també podem reduir la pressió de les línies a través de les branques *Vent* o *Run* i regular-la amb una sèrie de PID que controlen les vàlvules d'eixida de cadascuna d'elles. A més les línies per on es fan passar els precursors disposen d'un sistema de calefacció per evitar que els materials es precipiten



Figura 2.14: Sistema MOCVD de MR Semicon utilitzat. **a)** Vista panell de control de pressions i **b)** Vista cabina del reactor.

2.3. La tècnica MOCVD

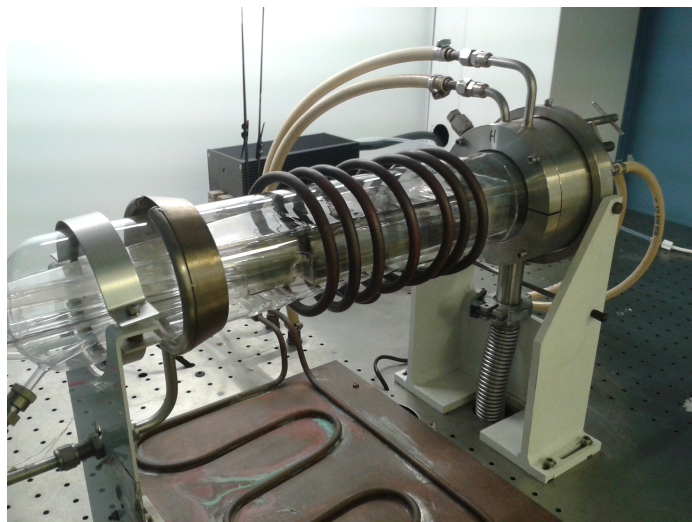


Figura 2.15: Reactor del sistema MOCVD de MR Semicon.



Figura 2.16: Detall del panell dels controladors de pressió de les línies.

en l'interior dels tubs. En la Figura 2.16 es mostra una fotografia del panell de control de la pressió de les línies del sistema.

2.3.3.2 Quantax 226

Per a l'optimització del creixement de capes de CdO, s'ha emprat un sistema de MOCVD Quantax 226 modificat per EMF Ltd. i pel propi grup de Creixement Cristal·lí de la Universitat de València. L'equip disposa de dos reactors horitzontals en configuració *Vent-Run* que treballen de manera alterna per al creixement de diferents materials, i que estan refrigerats hidràulicament. El sistema es controla amb una consola de comandament (Figura 2.18) amb la que es regulen els fluxos de les línies, així com l'obertura i tancament de les diferents vàlvules del sistema i la temperatura de creixement. Les línies estan calefactades per impedir la precipitació dels precursors al seu interior i així

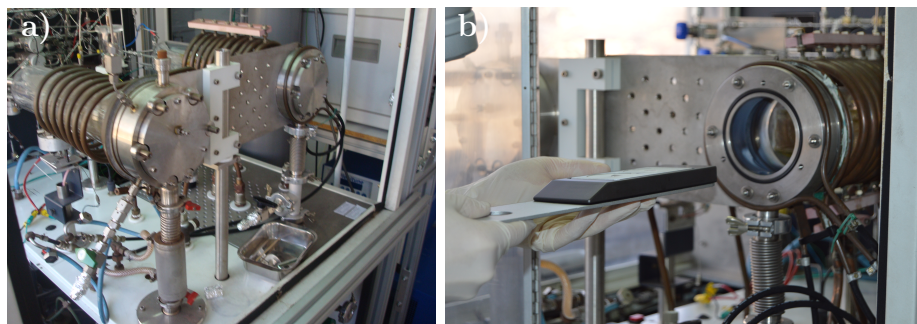


Figura 2.17: Reactors del sistema MOCVD Quantax 226 utilitzat. **a)** Vista general dels dos reactors i **b)** Detall del moment de la introducció de mostres.



Figura 2.18: Consola de control del sistema MOCVD Quantax 226.

evitar tant obturacions de les mateixes, com contaminacions en processos de creixement posteriors. A més, cadascuna de les línies dels precursors compta amb una línia paral·lela que s'uneix a la línia del precursors després del borbollador i just abans d'una vàlvula d'agulla. Així, la pressió de les línies es regula amb les vàlvules d'agulla i el control conjunt del flux de la línia de cada borbollador i de la seua línia paral·lela associada de manera que el flux total d'ambdues línies siga sempre el mateix.

Al llarg del temps de realització d'aquesta tesi doctoral, s'han realitzat una sèrie d'actuacions per millorar diversos aspectes d'aquest sistema MOCVD. Així, en l'Apèndix B estan detallats els diferents treballs realitzats entre els que destaquen el redisseny i substitució dels sistema de refrigeració o la substitució i instal·lació d'un nou sistema de potència per a un dels reactors.



Capítol 3

Mètodes de Caracterització

Com s'ha comentat en la introducció del Capítol 2, en el treball de creixement cristal·lí, a més de la síntesi pròpiament dita dels cristalls, la seua caracterització és un factor fonamental per poder determinar com afecten les condicions de creixement a les diferents propietats del cristall resultant. Així, amb aquest procés iteratiu on s'alterna el creixement amb la caracterització de les mostres, es poden optimitzar les condicions de creixement més adients per a cada material.

Al llarg d'aquest capítol es descriuen les diferents tècniques de caracterització morfològica, estructural i òptica que s'han utilitzat en el treball per a la realització d'aquesta tesi. Així, en primer lloc es mostren les tècniques de microscòpia electrònica i els diferents equips emprats, posteriorment es descriuen els fonaments de la difracció de raigs X així com les tècniques de càlcul i mesura dels diferents paràmetres

estructurals i finalment es presenta la tècnica de mesura de la transmissió òptica per a la determinació del *band gap* dels materials.

3.1 Microscòpia electrònica

Tradicionalment el món científic ha utilitzat el microscopi òptic per a la caracterització a petita escala. Amb els avanços de la ciència, però, i l'increment de la sofisticació en la investigació científica, els microscopis òptics han estat reemplaçats per eines amb una major resolució espacial. En aquest sentit la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM per les sigles en anglès de *Scanning Electron Microscopy*) i la microscòpia electrònica de transmissió (TEM per les sigles en anglès de *Transmission Electron Microscopy*) han assolit un paper fonamental. Així, la microscòpia electrònica és un terme genèric que engloba aquestes tècniques que es caracteritzen per la utilització d'un feix d'electrons que es fa incidir sobre les mostres a estudiar.

Quan el feix d'electrons primaris incideix sobre la superfície de la mostra aquests penetren i es difonen pel material. La profunditat d'interacció depèn de l'energia del feix d'electrons i de les característiques del material [151]. En aquest procés els electrons primaris poden interaccionar inelàsticament amb els electrons atòmics o elàsticament amb els nuclis atòmics generant diferents tipus de senyals. La detecció i anàlisi d'aquests senyals, que descrivim a continuació [152], permet obtenir diferents tipus d'informació com veurem en els apartats posteriors.

- Interacció elàstica: els electrons primaris no perden energia en la seua interacció amb el material.
 - Els **electrons dispersats i retro-dispersats** són aquells que són desviats pels nuclis dels àtoms de la mostra. Parlem d'electrons retro-dispersats quan es produeixen amb un gran angle de dispersió i amb energies superiors als 50 eV.
 - Per **electrons transmesos** coneixem aquells que travessen el material sense perdre energia ni desviar-se.
- Interacció inelàstica: els electrons primaris transmeten energia als electrons del material.
 - Els **electrons secundaris** són electrons de les capes més externes dels àtoms del material que són arrancats per la incidència del feix d'electrons primaris. Típicament tenen una energia menor a 50 eV.
 - Els **raigs X característics** es produeixen per la desexcitació dels electrons de les capes internes dels àtoms del material estudiat, que ocupen vacants prèviament creades per l'expulsió d'electrons de nivells energètics inferiors per la interacció amb el feix primari.
 - Els **electrons Auger** són electrons de les capes internes dels àtoms de la mostra emesos per la interacció amb el feix primari.
 - Per **catodoluminescència** entenem la radiació electromagnètica, des de l'ultraviolat a l'infraroig, produïda per les desexcitacions electròniques del material conseqüència de les excitacions produïdes per la interacció amb el feix primari d'electrons.

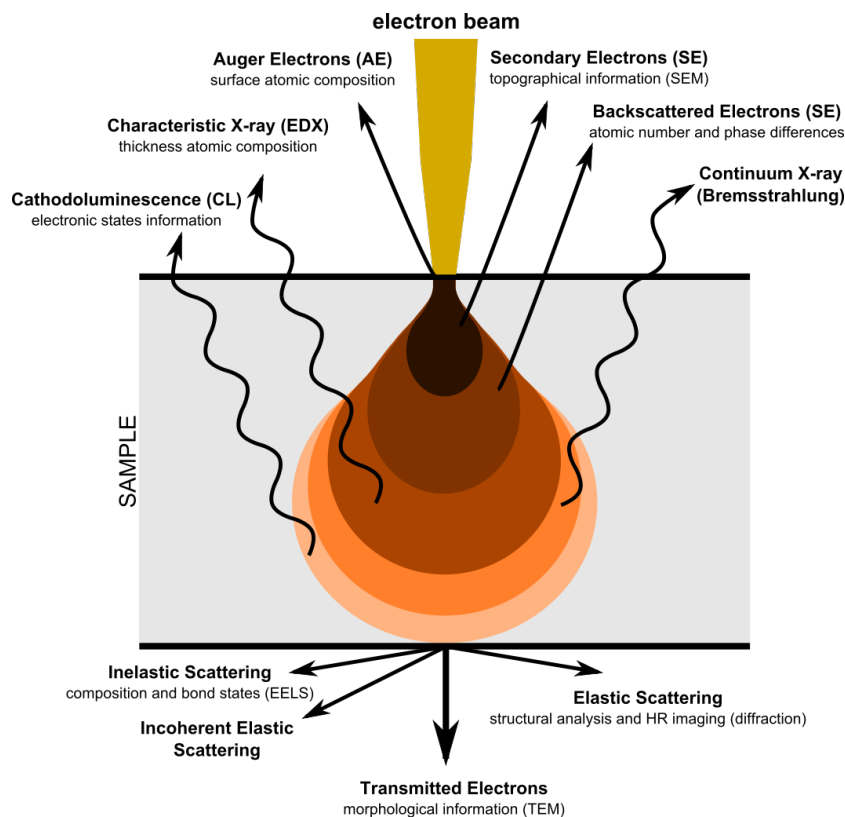


Figura 3.1: Volum d'interacció del feix d'electrons on es mostren els diferents senyals generats. Imatge extreta de [153]

Cal mencionar que a més dels senyals descrits també es produeixen altres fenòmens com l'emissió de radiació continua de raigs X o l'emissió de calor. Així, en funció de la tècnica d'adquisició de la informació i del tipus de radiació secundària detectada, trobem diferents tipus de microscòpies. En els següents apartats descriurem les tècniques i equips de microscòpia utilitzats en aquest treball.

3.1.1 Microscòpia electrònica d'escombratge

Amb aquesta tècnica de caracterització es pot estudiar la morfologia de les mostres. És a dir, els microscopis d'escombratge constitueixen un sistema d'augment que ens permet observar les característiques superficials dels materials estudiats. Amb una resolució de fins $\sim 100\text{nm}$ són una eina molt útil amb la que obtindrem una primera informació sobre el resultat dels nostres creixements.

3.1.1.1 Tècnica de mesura

En la microscòpia electrònica d'escombratge, un feix d'electrons accelerat per una diferència de potencial de fins a 30 kV és focalitzat sobre la mostra mitjançant un conjunt d'apertures i lents electromagnètiques. Com hem vist, la interacció del feix d'electrons amb la mostra produeix l'emissió d'electrons i de fotons. Una fracció raonable dels electrons emesos és detectada proporcionant-nos informació de la mostra. Així, mitjançant una sèrie de bobines magnètiques per a la deflexió del feix primari en les direccions x i y , es realitza un escombratge sobre la mostra. D'aquesta manera es va adquirint informació de la superfície d'aquesta amb la que, després de ser processada, es construeixen les imatges adquirides. Els equips de SEM, per eliminar la dispersió del feix d'electrons per col·lisions amb les partícules d'aire, treballen sota alt buit ($\sim 10^{-6}\text{ torr}$).

Aquest tipus de microscopis utilitzen per a la formació de les imatges el senyal de la detecció dels electrons secundaris i els electrons retro-dispersats. El principal senyal, però, prové dels electrons secun-

daris. Aquests provenen de la zona més propera a la superfície de la mostra ja que els electrons secundaris generats més cap a l'interior perden energia, en el seu camí cap a l'exterior, per la interacció amb els àtoms del propi material i són reabsorbits. Per tant, la detecció d'aquests electrons ens dóna informació sobre la topografia de la superfície de la mostra [154].

Els porta-mostres utilitzats són d'un material conductor com l'alumini per evitar l'acumulació de càrrega en la superfície de les mostres que impedeix l'adquisició òptima de les imatges. A més, en la microscòpia electrònica d'escombratge és habitual el recobriment de les mostres analitzades amb una fina capa d'un material conductor, típicament un metall com l'aliatge entre l'or i el pal·ladi (Au/Pd). Aquest recobriment és necessari en les mostres amb una baixa conductivitat elèctrica per evitar que aquestes es carreguen amb la incidència del feix d'electrons del microscopi. Si bé aquest recobriment és molt útil per incrementar la ràtio senyal/soroll, ja que els metalls pesats són bons emissors d'electrons secundaris, no ho és tant quan s'utilitza l'espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva ja que s'altera la mesura [155].

3.1.1.2 Equip utilitzat

L'equip de microscòpia electrònica d'escombratge emprat en aquesta tesi ha estat el S-4800 de la marca Hitachi pertanyent al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (SCSIE) de la Universitat de València. Aquest equip compta amb una precambra per a la introducció de mostres per evitar que es trenque el buit de la co-

lumna del microscopi i tindre així garantit unes condicions de treball òptimes. A més, disposa d'un detector d'electrons retro-dispersats i d'un detector de raigs X de Bruker i el *software* Quantax 400 amb el que es pot realitzar microanàlisi de les mostres. Amb una resolució de fins a $1,4\text{ nm}$ a 1 kV permet l'adquisició d'imatges topogràfiques d'alta resolució. La possibilitat de rotació i inclinació del porta-mostres, junt al control informàtic del sistema, el fan un equip molt versàtil i útil per a l'investigador.

3.1.2 Microscòpia electrònica de transmissió

Com el seu nom indica, la microscòpia electrònica de transmissió és aquella en la que la informació s'obté amb la detecció dels electrons del feix primari que travessen la mostra a estudiar. Amb uns voltatges d'acceleració del feix d'electrons de centenars de kV amb aquesta eina és possible abastar una resolució atòmica. Aquests alts voltatges d'acceleració impliquen la necessitat de treballar en condicions d'ultra alt buit ($10^{-7} - 10^{-9}\text{ torr}$) per evitar possibles danys en el filament.

3.1.2.1 Tècnica de mesura

Els microscopis de transmissió principalment treballen en dos configuracions, la configuració de feix paral·lel i la configuració de feix convergent. En aquesta secció parlarem sobre la configuració en feix paral·lel ja que és la més habitual i l'utilitzada en aquesta tesi.

Per a la formació d'imatges de la mostra, el TEM detecta i processa els electrons del feix transmès a través d'aquesta. Actualment, molts microscopis permeten l'adquisició d'imatges d'alta resolució (HR-TEM) utilitzant les interferències constructives dels senyals provinents de la mostra en el que es coneix com imatge per contrast de fase (*phase-contrast imaging*) [156]. Amb l'anàlisi de les imatges d'alta resolució es pot extreure informació estructural de les mostres. La resolució atòmica d'aquests microscopis permet obtindre imatges on les línies atòmiques són observables i de les que, per tant, es poden extreure les freqüències espacials i així obtindre els valors de les distàncies interplanàries. Per a tal efecte el *software* de l'equip utilitza la transformada ràpida de Fourier (FFT per les sigles en anglès de *Fast Fourier Transform*), que com el seu nom indica, és una forma ràpida de calcular la transformada discreta de Fourier, que al seu torn és l'anàloga per al processat de senyals digitals a la transformada de Fourier, utilitzada en el processat de senyals analògics. Les FFT consisteixen en una sèrie de punts a una distància $1/d_{hkl}$ del punt central (000) que corresponen a cadascuna de les freqüències espacials de la imatge. A partir d'aquestes distàncies pot determinar-se el paràmetre de xarxa.

Finalment, per a poder realitzar les mesures, és necessari que les mostres tinguin un gruix suficientment menut ($< 100 \text{ nm}$) per a que el feix d'electrons pugui travessar-les. Per a tal efecte existeixen diversos processos amb els que aconseguir aquestes condicions que fan de la microscòpia electrònica de transmissió una tècnica destructiva amb les mostres. Per una banda existeix tot un procés de tall i polit de les mostres amb la que es poden realitzar mesures de la secció transversal o de la vista superior sense separar la capa del substrat. Aquest procés, però, és extremadament lent i laboriós. L'opció més pràctica i útil és

el depòsit de la mostra mitjançant un procés de rascat mecànic sobre graelles de coure recobertes d'una fina capa de carboni.

3.1.2.2 Difracció d'electrons

Els microscopis electrònics de transmissió també ofereixen la possibilitat de realitzar mesures de difracció d'electrons (ED per les sigles en anglès de *Electron Diffraction*). Així, en les mostres cristal·lines, una part del feix d'electrons primari és difractat formant els patrons de difracció. Aquests patrons de difracció consisteixen en una sèrie de punts, formats per les diferents difraccions d'un cristall, al voltant d'un punt central corresponent al feix transmès a través de la mostra sense cap mena de desviació. Si estem davant d'una mostra policristal·lina aquests patrons esdevindran cercles concèntrics degut a les múltiples orientacions dels monocristalls (Figura 3.2) [157]. Amb l'anàlisi d'aquests patrons de difracció es poden determinar característiques estructurals de les mostres ja que el radi dels anells r_{hkl} i la distància interplanària corresponent d_{hkl} estan relacionats per l'expressió:

$$r_{hkl} \cdot d_{hkl} = L \cdot \lambda \quad (3.1)$$

on $L \cdot \lambda = 1$ és la constant del microscopi electrònic de transmissió utilitzat. Per tant, mesurant el diàmetre dels anells de difracció (ϕ_{hkl}) i emprant l'Equació 3.2, es poden determinar les distàncies interplanàries i consegüentment el paràmetre de xarxa del material.

$$d_{hkl} = \frac{2}{\phi_{hkl}} \quad (3.2)$$

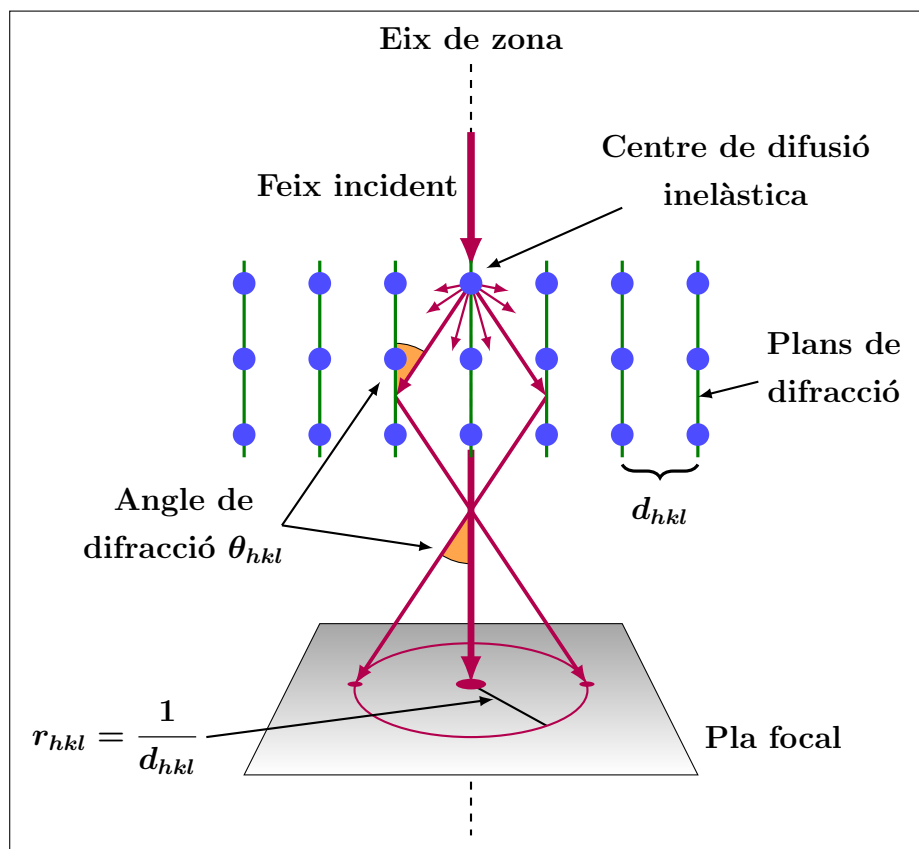


Figura 3.2: Geometria de la difracció d'electrons.

3.1.2.3 Equip utilitzat

El microscopi electrònic de transmissió utilitzat en aquesta tesi ha estat el Tecnai G2 F20 de la marca FEI. Aquest equip té un voltatge d'acceleració del feix d'electrons de 200 kV i una resolució de 0,24 nm . Està equipat amb una càmera CCD de Gatan i el *software* d'adquisició i tractament d'imatges Digital Micrograph. Amb aquest equip es

poden adquirir imatges d'alta resolució (HRTEM), realitzar mesures de difracció d'electrons o realitzar mapatges i mesures de composició mitjançant el detector de raigs X incorporat.

3.1.3 Espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva

Tot i que l'espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva (EDX o EDS per les sigles en anglès de *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) no és una tècnica de microscòpia electrònica pròpiament dita, s'ha inclòs en aquest apartat ja que la major part de microscopis electrònics, tant d'escombratge com de transmissió, presenten la possibilitat de realitzar aquest tipus de mesures incorporant tant detectors de raigs X com les corresponents eines informàtiques per a la quantificació de les mesures. Així, en aquesta tesi s'han realitzat mesures d'EDX tant en el SEM S-4800 d'Hitachi com en el TEM Tecnai G2 F20 de FEI.

Com hem vist en la introducció d'aquesta secció, la interacció del feix d'electrons primaris d'un microscopi electrònic amb els àtoms del material a estudiar produeix diferents tipus de senyals secundaris. Entre aquests senyals trobem l'emissió de raigs X característics de cada material produïts per la desexcitació d'un electró de les capes internes de l'àtom (Figura 3.3). És a dir, l'energia d'aquesta radiació és característica de cada element químic i ens aporta, per tant, informació de la composició de la mostra estudiada.

En la tècnica d'EDX s'utilitza l'espectre de raigs X emesos quan una mostra és irradiada amb un feix d'electrons per a realitzar una anàlisi

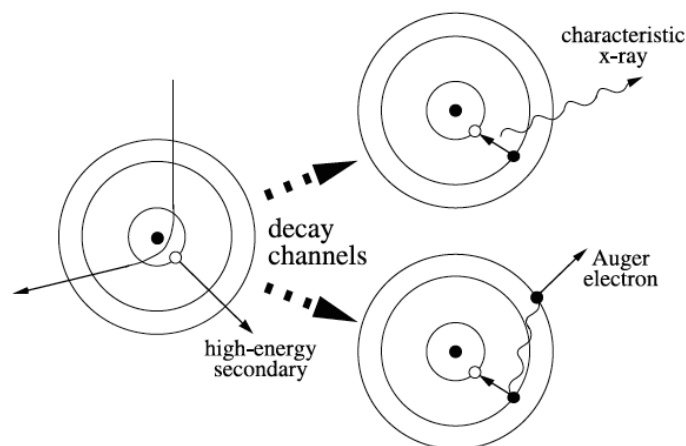


Figura 3.3: Esquema dels mecanismes de desexcitació electrònica. Imatge original extreta de [157]

de la composició química d'aquesta mostra. Així, analitzant l'energia i la intensitat dels senyals detectats es determina la presència i en quina quantitat es troben els diferents elements. En principi, tots els elements químics amb un nombre atòmic major que 4 (Be) poden ser detectats i quantificats amb aquesta tècnica de caracterització [158, 159].

Finalment, a més de la quantificació dels elements químics en un determinat punt de la mostra, es poden realitzar mapatges de composició. És a dir, per a una imatge d'una mostra es determina la presència de diferents elements químics en cadascun dels seus punts, podent comparar així la morfologia amb la composició. Una altra eina molt útil, per exemple per a la caracterització d'heteroestructures, és la possibilitat de realitzar anàlisis quantitius al llarg d'una línia determinada. Així, es pot mesurar com varia la composició al llarg de la secció transversal de les mostres [160].

Com hem vist, el voltatge d'acceleració dels electrons determina la profunditat del volum d'interacció. En els microscopis SEM, quan s'analitzen capes primes, per evitar emmascarar la informació de la capa amb la informació provinent del substrat, s'ha d'adquirir un compromís entre l'energia dels electrons i la profunditat d'interacció. És a dir, com més energia tenim al feix d'electrons, més profunditat assoleix el volum d'interacció i per tant més proporció del senyal detectat provindrà del substrat. En canvi, si el voltatge d'acceleració és menut la informació detectada provindrà de la capa però potser no tinguem suficient energia per detectar els àtoms més pesats.

Tenint en compte això, per a les anàlisis de EDX d'aquesta tesi s'ha emprat un voltatge d'acceleració de 10 *kV* amb el que s'aconsegueix una energia suficient per detectar les desexcitacions dels àtoms de cadmi i de magnesi però no produeix un volum d'interacció tan profund com els voltatges d'acceleració de 20 *kV* utilitzats per a l'adquisició d'imatges. A més, a diferència de l'adquisició d'imatges amb el SEM, les mesures s'han realitzat sobre mostres sense metallitzar. Per altra banda, en la microscòpia electrònica de transmissió no tenim el problema de la interacció amb els substrats i en les mesures de EDX s'han utilitzat els alts voltatges característics d'aquest tipus d'equips.

3.2 Difracció de raigs X

Mitjançant la difracció de raigs X es poden estudiar les característiques estructurals de sòlids cristal·lins amb un alt nivell de precisió. Així per una banda, per raigs X coneixem la part de l'espectre

electromagnètic compresa entre els raigs gamma i els raigs ultraviolats. És a dir, aquest tipus de radiació té una longitud d'ona entre els 10 *nm* i els 10 *pm* amb unes energies entre els 100 *eV* i els 100 *keV*. Per altra banda, per a la correcta observació del fenomen de la difracció, la longitud d'ona de la radiació incident ha de ser de l'ordre de magnitud de la mida de l'element difractant, en el nostre cas del paràmetre de xarxa del material a estudiar. És per aquesta raó que els raigs X són emprats en l'estudi estructural de materials per determinar, entre altres, el seu paràmetre de xarxa analitzant el fenomen de la difracció.

3.2.1 Tècnica de mesura

Per a les anàlisis de difracció de raigs X s'empren equips comercials que garantiscen la seguretat radiològica dels usuaris. Com a elements principals, aquests equips estan constituïts per un emissor o tub de raigs X, un detector i un sistema de posicionament de la mostra i dels elements emissor i detector.

3.2.1.1 L'emissor i el detector de raigs X

Els raigs X són creats per un feix accelerat d'electrons en el buit que incideix en un blanc metàl·lic. De la interacció del feix d'electrons amb els electrons del metall del blanc sorgeixen dos tipus de radiació. En primer lloc, de la interacció inelàstica amb el núvol d'electrons dels àtoms del metall, s'obté un espectre continu de radiació anomenat radiació de frenada o *bremsstrahlung*. Per altra banda tenim la radiació característica creada quan l'energia del feix d'electrons incident

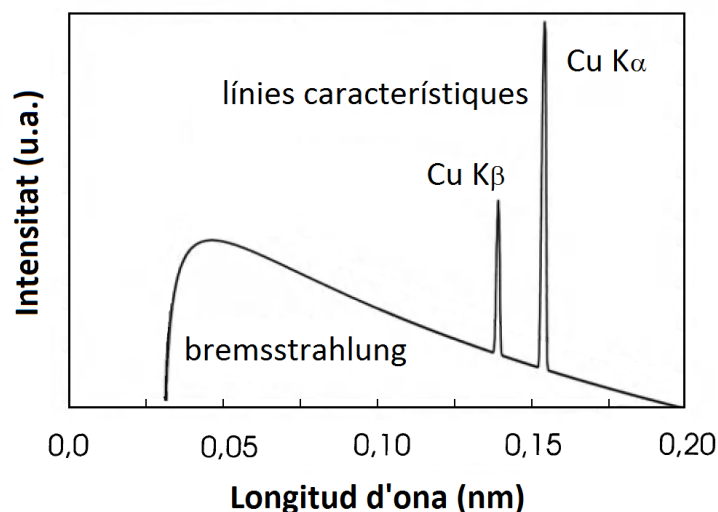


Figura 3.4: Espectre de radiació de raigs X per a un voltatge d'acceleració de 40 kV i un blanc de coure. En aquesta figura el doblet $K\alpha$ no està resolt. Imatge original extreta de [161].

és suficientment elevada per poder excitar els electrons K dels àtoms del blanc. Aquesta radiació, per tant, es produirà típicament per les desexcitacions electròniques del material $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ i $K\beta$ [161]. En la Figura 3.4 tenim l'espectre d'emissió de raigs X del coure on s'observen els dos tipus de radiació. Per a les experiències de difracció de raigs X normalment s'utilitzen les línies $K\alpha$ mitjançant monocromadors ja que la seua intensitat és 4 ordres de magnitud superior a la del *bremsstrahlung*. Per al cas del coure, que és el metall utilitzat als tubs de raigs X dels aparells emprats en aquesta tesi, les longituds d'ona corresponents a cada línia estan recollides en la Taula 3.1.

Per a la detecció dels raigs X els difractòmetres normalment estan equipats amb un detector proporcional. Aquest tipus de detector con-

línies Cu	Energia (eV)	λ (nm)
$K\alpha_1$	8047,78	0,154056
$K\alpha_2$	8027,83	0,154439
$K\beta$	8905,29	0,139222

Taula 3.1: Energies i longituds d'ona de les línies d'emissió del coure [162].

sisteix en un cilindre metàl·lic amb un ànode al centre. El tub està ple de xenó de manera que els fotons dels raigs X ionitzen un número de molècules del gas noble proporcional a l'energia del fotó. Així, aplicant una gran diferència de potencial, els electrons i els ions ionitzen més molècules del gas noble. Malgrat que aquest factor de multiplicació pot ser molt intens, el número de parells electró-ió és estrictament proporcional a l'energia del fotó. Amb els polsos d'electrons detectats a l'ànode per cada fotó, es va emmagatzemant el número de comptes en un interval de temps determinat.

3.2.1.2 Geometria del sistema de mesura

Per realitzar mesures de difracció de raigs X, a més d'un emissor i un detector d'aquest tipus de radiació, també és necessari disposar d'un sistema de posicionament dels diferents elements que hi intervenen. En aquest sentit, els difractòmetres comercials disposen de sistemes més o menys complexos que permeten el moviment angular en diferents eixos per poder realitzar diferents tipus de mesures.

En la geometria de Bragg-Brentano, amb la que s'ha treballat per a la identificació de fases de l'aliatge estudiat en aquesta tesi, el feix

3.2. Difracció de raigs X

incident i el difractat formen un angle 2θ , sent θ l'angle que formen cadascun d'ells amb la superfície de la mostra. Així, els escombratges $2\theta - \theta$ són aquells en que es mesura la intensitat del feix difractat en funció de l'angle de difracció, mantenint constant aquesta relació entre els angles. A l'hora de realitzar aquests escombratges trobem instruments en que la font de raigs X es manté fixa mentre que la mostra es fa girar un angle θ i el detector un angle 2θ en el mateix sentit. En aquest cas parlem de configuració $2\theta - \theta$. Per altra banda, altres difractòmetres tenen la configuració $\theta - \theta$ on mantenen fixa la mostra i fan girar tant el tub de raigs X com el detector un angle θ però en sentits oposats.

En la Figura 3.5 es mostra la geometria d'un difractòmetre on el feix provinent del tub de raigs X (T) incideix en el cristall (C) amb un angle θ . Aquest angle es fixa amb la rotació dels diferents elements del sistema sobre l'eix (O) que representa el centre del cercle del di-

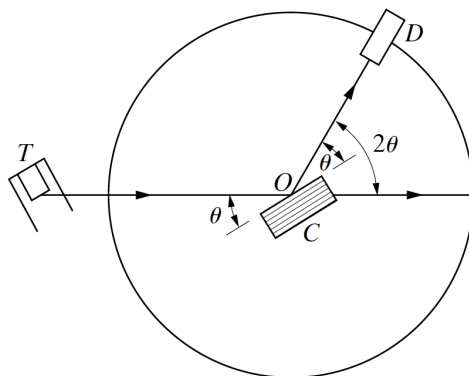


Figura 3.5: Esquema d'un difractòmetre de raigs X on es mostren els diferents elements: **T**: tub de raigs X, **D**: detector, **C**: mostra i **O**: eix de rotació. Imatge extreta de [162].

fractòmetre. El detector (D) mesura la intensitat dels raigs difractats i pot ser rotat al voltant de l'eix (O) per situar-lo en la posició angular desitjada [162].

3.2.1.3 Principis bàsics

Per a una correcta anàlisi dels resultats obtinguts en les diferents mesures és necessari disposar de les eines matemàtiques adients. En aquest sentit, per identificar els conjunts de plans que produeixen una difracció determinada, disposem dels índexs de Miller. Aquests índexs són un conjunt de tres números enters (hkl) amb els que s'identifiquen unívocament els sistemes de plans cristal·logràfics. Els índexs poden ser positius o negatius, i la seua inversa ens indica el punt on els plans tallen cadascun dels eixos (abc) de la cel·la unitat del sistema.

Amb els índexs de Miller es poden relacionar les distàncies entre els plans d'una família determinada $\{hkl\}$ amb els paràmetres de xarxa de l'estructura cristal·lina. Aquesta relació depèn de les característiques de l'estructura i pot arribar a ser una expressió complexa en estructures amb baixa simetria com la romboèdrica o la triclínic. En el cas d'una estructura cúbica, com la del compost estudiat en aquesta tesi, la relació entre la distància interplanària d_{hkl} de la família de plans $\{hkl\}$, i el paràmetre de xarxa a de l'estructura, ve determinada per l'expressió [162]:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (3.3)$$

3.2. Difracció de raigs X

A més, l'angle ψ entre el pla $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ amb un espaiat entre plans d_1 , i el pla $(h_2 \ k_2 \ l_2)$ amb un espaiat d_2 , es pot trobar amb l'expressió [162]:

$$\cos(\psi) = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \quad (3.4)$$

Per altra banda, per a l'anàlisi dels fenòmens de difracció tenim una altra eina molt útil com ho és la llei de Bragg. Aquesta llei ens relaciona l'angle de difracció θ , amb les distàncies interplanàries d i la longitud d'ona de la radiació incident λ . Així, en la Figura 3.6 tenim una ona plana que incideix sobre una xarxa d'àtoms que la difonen en totes les direccions. Degut a la diferència de camins de les ones difoses pels diferents àtoms, en funció de l'angle d'observació podem trobar-nos interferències constructives o interferències destructives. La condició per a que es produïska una interferència constructiva la coneixem com a llei de Bragg i l'expressem de la forma:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.5)$$

on n és un número enter, λ és la longitud d'ona de la radiació, d és la distància entre plans i θ és l'angle de difracció on es produeix la interferència constructiva. Finalment, si introduïm a la llei de Bragg la indexació de les distàncies interplanàries incorporant l'enter n al paràmetre d_{hkl} podem expressar-la així [163]:

$$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) \quad (3.6)$$

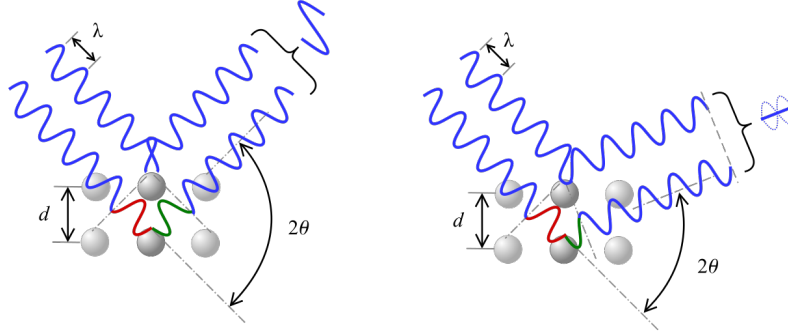


Figura 3.6: Geometria de les interferències constructives i destructives produïdes en una xarxa cristal·lina que donen lloc a la llei de Bragg. Imatge extreta de [164].

3.2.2 Càlcul del paràmetre de xarxa

Per a determinar el paràmetre de xarxa d'un determinat material cristal·lí a partir del patró de difracció de raigs X, el que s'ha de fer en primer lloc és indexar cadascun dels pics difractats en l'escombratge $2\theta - \theta$. És a dir, s'han d'assignar a cada pic de difracció els índexs de Miller corresponents als plans que han produït aquesta difracció. D'aquesta manera relacionem les distàncies interplanàries d_{hkl} , de les que no sabem quin és el seu valor, amb els angles de difracció θ_{hkl} observats als patrons adquirits. Així, per a una estructura cúbica, combinant les Equacions 3.3 i 3.6 tenim:

$$\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} = \left(\frac{2 \cdot \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \right)^2 \quad (3.7)$$

Reordenant-ho trobem:

$$\underbrace{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}_y = a \cdot \underbrace{\left(\frac{2 \cdot \sin(\theta_{hkl})}{\lambda} \right)}_x \quad (3.8)$$

Per tant, ajustant els parells de valors (x, y) a una recta, que hauria de passar per l'origen, es pot determinar el paràmetre de xarxa a del material a partir del pendent de la recta.

3.2.2.1 La llei de Vegard

Quan es treballa en la síntesi i caracterització de compostos ternaris a partir de dos compostos binaris coneguts, una expressió que s'utilitza molt per estimar la composició del compost és la llei de Vegard. Amb aquesta expressió heurística, a partir de la mesura del paràmetre de xarxa del compost a_{AB} , i prenent com a valors coneguts els paràmetres de xarxa dels materials binaris a_A i a_B , es pot estimar la composició del nou material mitjançant una interpolació.

$$a_{AB} = x \cdot a_A + (1 - x) \cdot a_B \quad (3.9)$$

Cal notar, però, que per aplicar aquesta estimació és necessari que ambdós materials binaris cristal·litzen en el mateix tipus d'estructura. El canvi, per exemple, d'una estructura cúbica a una altra hexagonal, com en el cas de l'aliatge entre el ZnO i el CdO, impedeix aplicar directament aquesta interpolació.

A més, encara que s'acomplisca aquesta condició, el paràmetre de xarxa d'un compost ternari no segueix exactament una relació lineal amb la concentració relativa dels compostos binaris que el formen sinó que pot experimentar una certa curvatura en el camí entre els valors a_A i a_B . La llei de Vegard és, per tant, una eina amb la que poder fer una primera estimació de la concentració d'un determinat compost, però que no ens permet obtenir resultats amb un alt nivell de precisió.

3.2.3 Amplada dels pics de difracció

Així com la posició dels pics de difracció ens proporciona informació com el tipus d'estructura cristal·lina, la composició de les diferents fases o els paràmetres de xarxa, de l'amplada d'aquests pics es pot extreure informació sobre la mida dels monocristalls o la microdeformació de la xarxa (o *microstrain*).

En un cristall ideal els pics de difracció serien deltes de Dirac però en els cristalls reals són diversos els elements que contribueixen a l'eixamplament dels pics. Així, les principals contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció representades en la Figura 3.7 són:

- **Eixamplament instrumental:** Els aparells de mesura produeixen un eixamplament dels pics de difracció a causa de la mida finita dels feixos de raigs X, de la no resolució del doblet $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$, de la falta de monocromaticitat de la font o d'una imperfecta focalització. Aquesta contribució instrumental pot mesurar-se i corregir-se com veurem posteriorment.

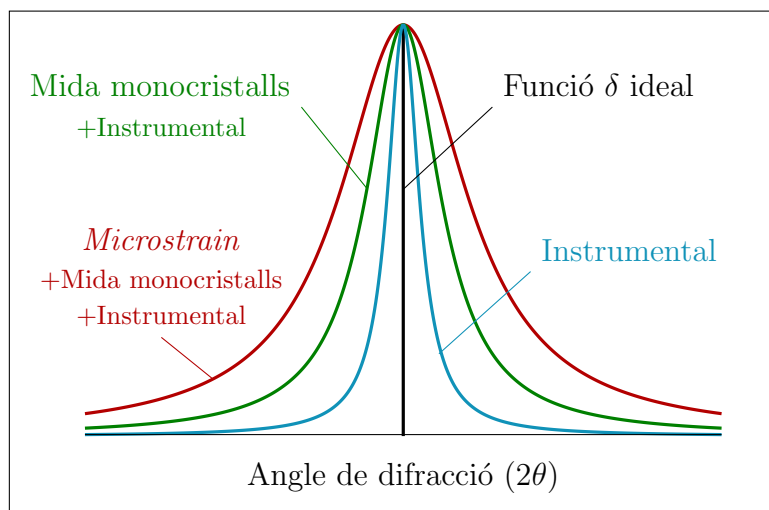


Figura 3.7: Diferents contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció de raigs X.

- **Eixamplament degut a la mostra:**

- La **mida finita dels monocristalls** produeix un eixamplament degut a una incompleta interferència destructiva a causa dels efectes de frontera dels monocristalls.
- Les **microdeformacions de la xarxa**, com un gradient de composicions, la presència d'impureses o defectes en la xarxa, també contribueixen a l'eixamplament dels pics.

Per quantificar com d'amples són els pics, hem utilitzat l'amplada a mitja alçària o FWHM (per les sigles en anglès de *Full Width at Half Maximum*). Com acabem de veure, l'amplada dels pics de difracció ve determinada per les contribucions instrumental i de la mostra. Com

els pics de difracció s'ajusten molt bé a una funció Lorentziana [165], la seua amplada queda:

$$\beta = \beta_{mostra} + \beta_{instrumental} \quad (3.10)$$

3.2.3.1 Correcció de la contribució de l'aparell de mesura a l'amplada dels pics de XRD

Per determinar i corregir la contribució de l'aparell de mesura a l'eixamplament dels pics de difracció, es realitza un escombrat utilitzant una mostra en pols estàndard que no introdueix cap eixamplament degut a la mida de gra ni a les microdeformacions de la xarxa. Ens permet, per tant, determinar quina es la contribució instrumental a l'amplada dels pics.

El material estàndard utilitzat per determinar la contribució del difractòmetre D8 Advance A25 de Bruker emprat en aquesta tesi, és hexaborur de lantani (LaB_6) constituït per partícules grans ($\sim 10 \mu\text{m}$) i amb distorsions de la xarxa cristal·lina negligibles. Així, en la Figura 3.8 trobem les mesures experimentals de l'amplada dels pics de difracció i el seu ajust a una funció polinòmica de tercer grau la qual queda:

$$\begin{aligned} \beta_{instrumental} = & 3,113 \cdot 10^8 \cdot (2\theta)^3 + 2,014 \cdot 10^6 \cdot (2\theta)^2 \\ & + 3,643 \cdot 10^4 \cdot (2\theta) + 5,717 \cdot 10^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

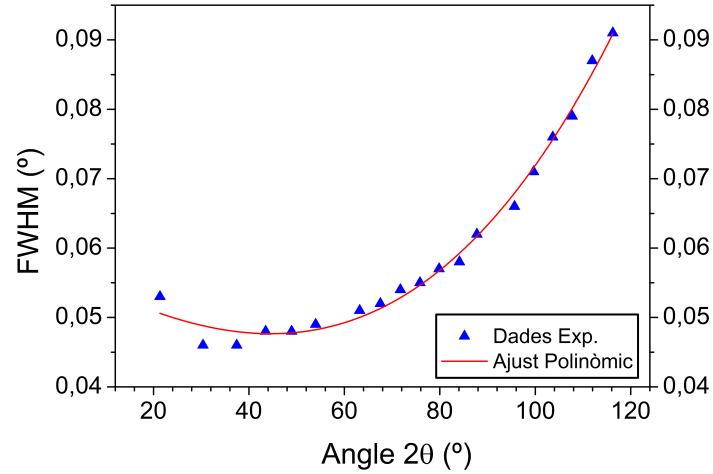


Figura 3.8: Corba de correcció de la contribució de l'aparell de mesura a l'amplada dels pics de difracció.

Amb aquestes dades, per tant, obtenim el valor de $\beta_{instrumental}$ en funció de l'angle 2θ . Emprant l'Equació 3.10 s'han corregit les dades de les amplades mesurades (β) dels pics de difracció de les mostres estudiades en aquesta tesi, obtenint així la contribució de les capes a l'amplada dels pics de difracció (β_{mostra}).

3.2.3.2 Mètode de Williamson-Hall

El mètode de Williamson-Hall [166] permet separar les diferents contribucions a l'eixamplament dels pics produïdes per la pròpia mostra analitzada. Això és possible degut a que l'eixamplament associat a la mida finita dels monocristalls no depèn de l'angle de Bragg, men-

tre que l'eixamplament degut a les microdeformacions de la xarxa o *microstrain* si que hi depèn.

Segons el model de mosaic, les capes policristal·lines estan formades per un conjunt de dominis cristal·lins o monocristalls. Així, la longitud d'aquests dominis en la direcció perpendicular a la superfície l'anomenem longitud vertical de coherència L_V , mentre que en la direcció paral·lela l'anomenem longitud horitzontal de coherència L_H . A més, aquests monocristalls poden tindre una variació estadística en l'espaiat interplanari a escala microscòpica que és el que anomenem microdeformació de la xarxa o *microstrain*:

$$\epsilon = \frac{\Delta d}{d} \quad (3.12)$$

on d és l'espaiat interplanari. Aquests monocristalls també poden tindre una inclinació respecte del pla del substrat on l'angle d'inclinació és el que anomenem *tilt* (α) (Figura 3.9).

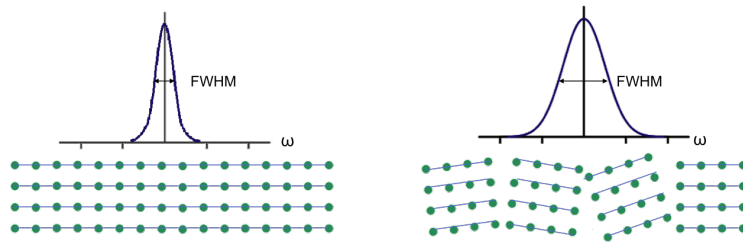


Figura 3.9: Contribució de la inclinació dels dominis cristal·lins (*tilt*) a l'amplada a mitja alçada de la *rocking-curve*.

3.2. Difracció de raigs X

Tipus de mesura	Contribució	Eixamplament
Escombratge $2\theta - \omega$	Longitud vertical de coherència	$\beta_{LV} = \frac{\lambda}{L_V \cos \theta}$
	<i>microstrain</i>	$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta$
<i>Rocking curve</i>	Long. horitzontal de coherència	$\beta_{LH} = \frac{\lambda}{2L_H \sin \theta}$
	<i>tilt</i>	$\beta_\alpha = \alpha$

Taula 3.2: Contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció en funció del tipus d'escombratge.

En funció del tipus d'escombratge que es realitzi a les mesures de difracció de raigs X, els paràmetres anteriors contribueixen a l'eixamplament dels pics dels difractogrames com es mostra en la Taula 3.2 [167]. Cal notar que quan es treballa amb difractòmetres d'alta resolució, es treballa amb l'angle ω en compte de θ com a conseqüència d'un *offset* del procés d'optimització de la mesura ($\omega = \theta + \text{offset}$). A més, amb aquest tipus d'equips, a banda dels escombratges $2\theta - \omega$, es solen realitzar escombratges ω (o *rocking curve*), on fixant l'angle 2θ es determina la intensitat en funció de ω .

Per tant, la contribució intrínseca de les capes a l'amplada dels pics de difracció de l'escombratge $2\theta - \omega$ ($\beta_{2\theta-\omega}$) i de la *rocking curve* (β_ω) la podem expressar amb les Equacions 3.13 i 3.14 respectivament.

$$\beta_{2\theta-\omega} = \frac{\lambda}{L_V \cos \theta} + 4\epsilon \tan \theta \quad (3.13)$$

$$\beta_{\omega} = \frac{\lambda}{2L_H \sin \theta} + \alpha \quad (3.14)$$

Reordenant aquestes equacions (Equacions 3.15 i 3.16) podem ajustar a una funció lineal les dades experimentals de la posició i amplada dels pics de difracció, corresponents a un compost concret, i determinar, així, la longitud de coherència dels dominis cristal·lins, el *microstrain* i el *tilt*.

$$\underbrace{\beta_{2\theta-\theta} \frac{\cos \theta}{\lambda}}_y = \frac{1}{L_V} + 4\epsilon \underbrace{\frac{\sin \theta}{\lambda}}_x \quad (3.15)$$

$$\underbrace{\beta_{\omega} \frac{\sin \theta}{\lambda}}_y = \frac{1}{2L_H} + \alpha \underbrace{\frac{\sin \theta}{\lambda}}_x \quad (3.16)$$

Com podem extreure de les equacions de Williamson-Hall, i de la seua representació en la Figura 3.10, la contribució a l'eixamplament dels pics de difracció deguda a la mida finita dels monocristalls la trobem reflectida en l'ordenada en l'origen de l'ajust lineal. Per altra banda, la contribució del *microstrain* o del *tilt*, per a l'escombratge $2\theta - \omega$ o la *rocking curve* respectivament, la trobem en el pendent de la recta. Així, en la Figura 3.10b trobem representats els casos particulars on només tenim una de les dues contribucions. Per un costat tenim el cas en que els monocristalls no tenen cap tipus de microdeformació en

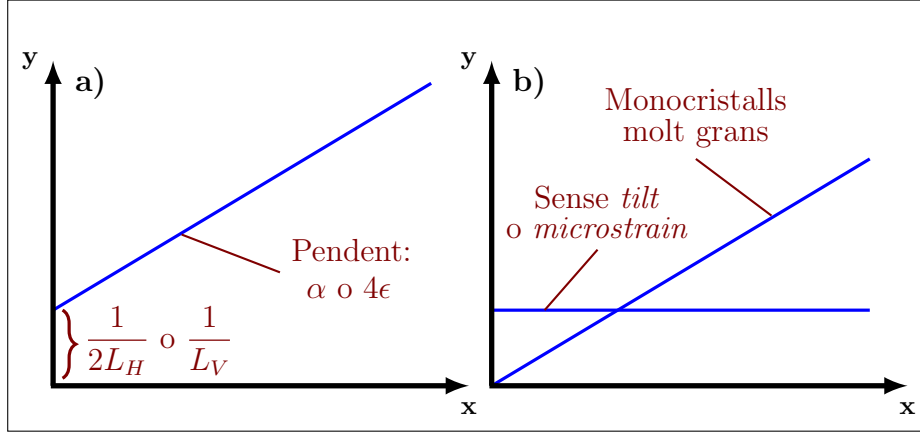


Figura 3.10: Contribucions a l'eixamplament dels pics de difracció de raigs X. **a)** Cas general i **b)** casos particulars.

la xarxa (o *tilt* en el cas de la *rocking curve*) però no són suficientment grans per eliminar els efectes de frontera. En aquest cas tindrem una contribució constant a l'eixamplament dels pics independentment de l'angle de difracció θ amb la que, utilitzant el que coneixem com les equacions de Scherrer, podem determinar la longitud de coherència dels dominis cristal·lins:

$$\beta_{2\theta-\theta} \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{L_V} \quad (3.17)$$

$$\beta_{\omega} \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2L_H} \quad (3.18)$$

El cas contrari és aquell en que tenim un xarxa amb *microstrain* (o *tilt* en el cas de la *rocking curve*), però la mida dels monocristalls és suficient per eliminar la contribució d'aquest factor a l'amplada dels

pics de difracció. Com que la contribució de la microdeformació de la xarxa a l'eixamplament dels pics s'incrementa amb l'angle de difracció, trobem una recta que passa per l'origen quan realitzem l'ajust lineal de l'Equació 3.15 (Figura 3.10b).

3.2.4 Sistema de XRD utilitzat

En aquesta tesi s'han emprat dos difractòmetres pertanyents al Servei Central de Suport a la Investigació Experimental (SCSIE) de la Universitat de València. Per una banda tenim el difractòmetre convencional D8 Advance A25 de Bruker i per altra, l'equip d'alta resolució X'Pert Pro de Panalytical.

3.2.4.1 D8 Advance A25

Aquest difractòmetre de Bruker (Figura 3.11a) s'ha utilitzat per a la mesura dels escombratges $2\theta - \theta$ de les capes de MgCdO crescudes mitjançant la tècnica MOCVD. Té una configuració $\theta - \theta$ i compta amb un tub de raigs X amb ànode de Cu i un detector ràpid *Lynx-eye* que permet mesurar al mateix temps un interval de 3° de l'angle 2θ . A més, disposa d'un canviador automàtic de mostres on s'hi poden carregar fins a 45 mostres permetent d'aquesta manera una gran rapidesa en l'obtenció dels difractogrames. L'amplada dels pics de difracció s'ha corregit conforme a allò exposat en la Secció 3.2.3.1.

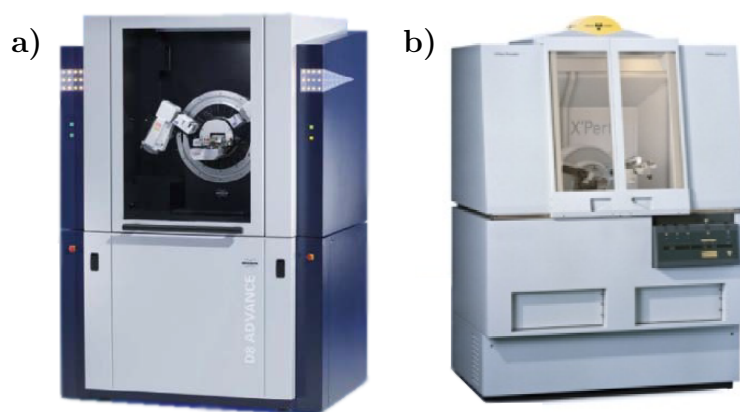


Figura 3.11: Difractòmetres dels laboratoris del SCSIE de la Universitat de València: **a)** D8 Advance A25 de Bruker i **b)** X'Pert Pro de Panalytical.

3.2.4.2 X'Pert Pro

Amb aquest difractòmetre (Figura 3.11b), a més de l'estudi estructural de les mostres de CdMgO crescudes mitjançant l'esprai piròlisi, s'han realitzat les mesures de la *rocking curve* de capes de CdO crescudes mitjançant MOCVD. Compta amb un goniòmetre d'alta resolució amb quatre eixos de rotació i un porta-mostres que permeten realitzar moviments programables en els diferents eixos i angles del sistema. Compta amb un monocromador de Ge i un espill parabòlic per eliminar les components $K\alpha_2$ i $K\beta$ de la radiació del tub de raigs X el qual té un ànode de Cu. Així, aquest aparell permet obtindre mesures amb un altíssim nivell de precisió, tot i que el temps de mesura pot ser llarg. La contribució instrumental a l'eixamplament dels pics de difracció en aquest equip s'ha considerat negligible.

3.3 Mesura de la transmitància òptica

La resposta dels semiconductors a la radiació electromagnètica és la base de la implementació de dispositius optoelectrònics. Així, dispositius com cel·les solars, fotodíodes o fototransistors, o sensors de llum en tot el rang des del infraroig fins l'ultraviolat, estan basats en la interacció llum-matèria. En aquest sentit, cobra un gran interès la síntesi de nous materials amb diferents energies de *band gap* amb els que desenvolupar nous dispositius optoelectrònics.

En aquesta tesi s'ha realitzat una caracterització òptica preliminar de les mostres emprant l'espectrofotometria d'absorció. Amb aquesta tècnica de caracterització òptica, es determina quina fracció d'un feix de llum monocromàtica és absorbida i quina és transmesa a través d'una mostra en funció de l'energia del feix de llum incident. Així, a partir de la corba de l'absorció front a l'energia del feix, es pot determinar l'energia del *band gap* òptic de les mostres.

3.3.1 Principis físics

Quan un feix de fotons monocromàtic, és a dir, amb una energia determinada $h\nu$, incideix sobre un material semiconductor, poden ocórrer dues coses:

- Quan $h\nu \geq E_g$, és a dir, quan l'energia del feix de llum siga major que l'energia del *band gap*, els fotons tenen suficient energia per

3.3. Mesura de la transmitància òptica

a excitar els electrons des de la banda de valència a la banda de conducció i per tant podran ser absorbits pel semiconductor.

- Quan $h\nu < E_g$, els fotons no tenen suficient energia per excitar els electrons i passen a través del semiconductor que es comporta com si fóra transparent per a aquests electrons.

En el cas en que l'energia $h\nu$ és suficient per excitar els electrons del semiconductor, la quantitat de llum absorbida dependrà de la probabilitat de transició dels electrons de la banda de valència a la banda de conducció. Per quantificar aquesta probabilitat, hom utilitza el coeficient d'absorció. Aquest paràmetre depèn de l'energia de *band gap* del material i de l'energia de la llum incident com es mostra en les Equacions 3.19 i 3.20 per a transicions directes i indirectes respectivament:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^{1/2}}{h\nu} \quad (3.19)$$

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^2}{h\nu} \quad (3.20)$$

Amb aquest coeficient es determina l'absorbància d'una capa d'un determinat material utilitzant la relació:

$$A = \int_0^d \alpha(z) dz \quad (3.21)$$

on A i d són l'absorbància i el grossor de la capa respectivament i $\alpha(z)$ és el coeficient d'absorció al punt z . Cal notar que les unitats del

Capítol 3. Mètodes de Caracterització

coeficient d'absorció són m^{-1} i per tant l'absorbància no té unitats. Si considerem que el coeficient d'absorció és uniforme en tot el camí z , aleshores l'absorbància ens queda:

$$A = \alpha \cdot d \quad (3.22)$$

i per tant l'absorbància té la mateixa dependència amb l'energia del feix de fotons i l'energia de *band gap* que l'expressada per a l'absorció en les Equacions 3.19 i 3.20.

El coeficient d'absorció, per altra banda, ens indica a quina profunditat del material la intensitat de la llum s'ha atenuat en un factor $1/e$ o $1/10$ depenent si la llei de Lambert-Beer s'expressa en base e o en base 10:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\alpha' z} \quad (3.23)$$

$$I(z) = I_0 \cdot 10^{-\alpha z} \quad (3.24)$$

on $I(z)$ és la intensitat de la feix en el punt z i I_0 és la intensitat del feix incident.

3.3.2 Tècnica de mesura

Per a quantificar la quantitat de llum que travessa un determinat material hom utilitza la transmitància ja que és un paràmetre fàcilment mesurable. Aquest paràmetre en dona la proporció del feix de llum incident que ha travessat la mostra de gruix d i s'expressa com:

$$T = \frac{I(d)}{I_0} \quad (3.25)$$

A partir de les Equacions 3.24 i 3.25 podem relacionar la transmitància i l'absorbància mitjançant l'expressió:

$$T = 10^{-A} = e^{-A'} \quad (3.26)$$

on aplicant logaritmes trobem:

$$A = -\log_{10} T = 2 - \log_{10} \%T \quad (3.27)$$

on $\%T$ és la transmitància expressada en tant per cent fent $\%T = 100 \cdot T$. Per tant, a partir de la mesura de la transmitància en funció de la longitud d'ona del feix de llum incident, podem determinar l'absorbància i per tant l'energia del *band gap* òptic atenent a la relació expressada en les Equacions 3.19 i 3.20. És a dir, amb l'espectre de la transmitància podem identificar per a quines energies les capes d'un determinat material absorbeixen la radiació i per a quines altres

energies aquestes capes són transparents. Aquesta frontera entre la transparència i l'absorció ens marca l'energia de *band gap*.

Per realitzar una estimació quantitativa de l'energia del *band gap* òptic de les mostres a partir de les corbes d'absorció, es pot procedir de diverses maneres. En aquest sentit, un dels mètodes més utilitzats és la linealització de les corbes d'absorció representant $(\alpha h\nu)^{1/a}$ front a l'energia del feix de fotons $h\nu$ on a pren el valor de $1/2$ per a les transicions directes i de 2 per a les indirectes [84]. Idealment aquesta corba depèn linealment de $h\nu$ i per tant, la prolongació de la recta fins a tallar a l'eix d'abscisses permet determinar l'amplada de la banda prohibida [168]. El mètode utilitzat en aquesta tesi, però, es basa en la determinació del punt de màxim pendent de la corba d'absorció. Per a les transicions directes com les estudiades en aquesta tesi, atenent a l'Equació 3.19 trobem que el punt de màxim pendent es troba justament en $h\nu = E_g$. Així, per a determinar l'energia de *band gap* òptic s'ha realitzat una derivació numèrica de les corbes d'absorbància i s'ha determinat el màxim d'aquesta derivada obtenint així una estimació del valor de l'energia de *band gap*.

3.3.3 Equip utilitzat

L'equip de mesura utilitzat en aquesta tesi ha estat un espectrofotòmetre Jasco V-650 dels laboratoris del ISOM de la Universitat Politècnica de Madrid. Aquest equip compta amb dues làmpades, una primera de deuteri que cobreix el rang 190-350 nm i una segona halògena que abasta des dels 340 nm fins els 900 nm.

3.3. Mesura de la transmitància òptica

Mitjançant un monocromador, s'obtenen feixos de llum monocromàtica per a realitzar les mesures. En primer lloc, es fa un escombrat sense mostra per determinar $I_0(\lambda)$ per a tot el rang de longituds d'ona i tindre així una mesura de referència. A continuació, col·locant les mostres al sistema es determina $I(d, \lambda)$. La llum no absorbida es detecta en un tub fotomultiplicador i es compara amb la referència. El software de l'equip ens dóna les dades de la transmitància en funció de la longitud d'ona del feix incident $T(\lambda) = I(d, \lambda)/I_0(\lambda)$. A partir d'aquest valor, i emprant l'Equació 3.27, es pot determinar l'absorbància i amb aquesta l'energia de *band gap*.



Capítol 4

Creixement de MgCdO per Esprai Piròlisi

Com s'ha comentat en capítols anteriors, l'estudi de nous materials per al desenvolupament de potencials aplicacions optoelectròniques, ha centrat l'atenció de la comunitat científica durant anys. Concretament els òxids del grup II com el ZnO, el CdO i el MgO, i els seus aliatges ternaris ZnMgO i ZnCdO han estat i estan sent àmpliament estudiats [169–172]. Tanmateix, tal i com s'ha apuntat en la Secció 1.1.4 les publicacions sobre capes de l'aliatge dels òxids de cadmi i magnesi han estat molt més reduïdes.

Al llarg d'aquest capítol, es descriuen les experiències d'aquesta tesi focalitzades en el creixement de l'aliatge dels òxids de cadmi i magnesi mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi. Pel que fa al depòsit de capes de CdMgO mitjançant aquesta tècnica de creixement, pel que hem pogut

trobar en la bibliografia, només es coneixen els treballs de F. Atay *et al.* [84] i de M. Vigneshwaran *et al.* [85] on no es parla de l'aliatge ternari sinó de capes policristal·lines de CdO dopat amb Mg. En el primer d'aquests treballs s'han estudiat mostres amb una concentració nominal de fins el 4% de Mg sobre les que s'han realitzat mesures de paràmetres estructurals i òptics. Amb la incorporació de Mg s'observa un lleuger desplaçament d'aquests respecte els del CdO. El treball de Vigneshwaran *et al.*, per altra banda, es centra en la caracterització elèctrica i estructural de mostres amb concentracions nominals de Mg de fins un 6% en pes on s'ha observat un desplaçament del pic de difracció de raigs X de $0,04^\circ$.

Pel que fa al mètode de depòsit de les capes, com s'ha detallat en el Capítol 2, l'esprai piròlisi és una tècnica de creixement cristal·lí ràpida, econòmica i versàtil. Degut a aquest fet, es va emprar per a abordar el creixement del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ amb la intenció d'incrementar la incorporació dels àtoms de magnesi dintre de l'estructura del CdO respecte a les concentracions que s'havien aconseguit en les publicacions aparegudes fins al moment on, precisament, s'utilitzava aquesta mateixa tècnica de creixement. Així, a partir d'un estudi sistemàtic es va configurar el sistema d'esprai i es van analitzar i optimitzar els diferents paràmetres de creixement per al depòsit d'aquest nou material en un rang més ampli.

4.1 Condicions de creixement

Partint de l'experiència prèvia del grup d'investigació en els creixements mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi, es van realitzar les primeres experiències de creixement del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ prenent les condicions de creixement d'altres òxids de la família II-VI com el ZnO i el $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ [53, 173]. En primer lloc es van tractar d'establir les condicions per al creixement de CdO per a posteriorment afegir Mg per sintetitzar el compost ternari. Així, sobre substrats de safir R i emprant com a precursor l'acetat hidratat de cadmi ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) i com a dissolvent metanol (CH_3OH), es variaren sistemàticament paràmetres com la molaritat i el flux de la dissolució o la temperatura de creixement per tal de trobar les condicions adients per a poder iniciar l'estudi sobre el creixement de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi.

Malgrat que aquestes primeres experiències de creixement es van dur a terme emprant condicions molt semblants a les utilitzades prèviament pel grup d'investigació, els resultats obtinguts no van ser suficientment satisfactoris per l'aparent impossibilitat de créixer aquest material. Només es van poder observar algunes xicotetes gotes on havia cristal·litzat CdO però no es va trobar cap presència d'una morfologia uniforme. Aquest fet ens va induir a augmentar la quantitat d'oxigen durant el procés de cristal·lització ja que, com s'apunta en alguns treballs, per al creixement de CdO o de compostos basats en el CdO, és necessària una major ràtio VI/II que la que es necessita per al depòsit de ZnO o de materials basats en el ZnO [174, 175]. Com l'ús de O_2 com a gas de transport queda descartat per la seua perillositat, es va

incrementar l'aportació d'oxigen que fa el dissolvent al procés afegint peròxid d'hidrogen (H_2O_2) al metanol en una proporció del 50%.

Amb aquest nou dissolvent, tot i aconseguir finalment un depòsit sobre els substrats, la falta d'homogeneïtat en la distribució del material i la gran presència de restes de gotes de la dissolució precursora deixen encara el problema obert. Per reduir la quantitat d'aquestes gotes, que les havíem associat a una deficient dissolució del precursor, es va mirar de millorar la qualitat de la dissolució fent un preescalfament d'aquesta o utilitzant un agitador magnètic. Tanmateix, el que realment va millorar la qualitat de la dissolució, va ser la utilització d'àcid acètic (CH_3COOH) per evitar la precipitació d'espècies d'hidròxids metàl·lics sòlides, incolores i insolubles en l'aigua (en aquest cas Cd-OH , però també Mg-OH o $\text{Mg}(\text{OOH})_2$ quan tractem de créixer $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) formades degut a l'increment del pH de la dissolució després d'haver afegit el peròxid d'hidrogen [176–179].

Utilitzant com a dissolvent la mescla de metanol, peròxid d'hidrogen i àcid acètic, es van establir les condicions de creixement per

Dissolvent	Resultat
Metanol	Sense depòsit. Presència d'algunes gotes de CdO.
Metanol+ H_2O_2	Depòsit d'una capa base de material. Presència significativa de gotes on es concentra el material.
Metanol	Depòsit de material: capa base i cristalls grans.
+ H_2O_2 +A.A.	Reducció significativa de la presència de gotes.

Taula 4.1: Comparativa entre els dissolvents emprats per al creixement de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi.

4.1. Condicions de creixement

Paràmetre	Valor
Gas portador	N ₂ (0,5 bar)
Precursors sòlids	Acetat de Cd di-hidrat Acetat de Mg tetra-hidrat
Disolvent	Metanol: 55% Peròxid d'hidrogen (Vol 35%): 40% Àcid acètic (Vol 5%): 5%
Molaritat	0.025 M
Flux dissolució	13 ml/min
Temp. substrat	380 °C
Temps d'esprai	30 min
Substrats	Safir R

Taula 4.2: Paràmetres de creixement de les capes de MgCdO mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi.

obtindre els resultats més satisfactoris. Aquestes condicions estan reflectides en la Taula 4.2. Així, es van utilitzar com a precursors l'esmentat acetat hidratat de cadmi i l'acetat hidratat de magnesi ($\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) amb els que es va fer una dissolució 0,025M feta per 1 part d'àcid acètic diluït al 5%, 11 parts de metanol i 8 parts de peròxid d'hidrogen d'un 35% de puresa. Com a gas de transport es va utilitzar N₂ (amb un 99,999% de puresa) regulat a una pressió de 0,5 bar que mitjançant l'efecte Venturi arrossega un flux de dissolució de 13 ml/min. El depòsit de material es va fer durant 30 min sobre substrats de safir orientat en els plans R (orientació (01-12)) que estaven escalfats a una temperatura de 380 °C.

D'aquesta manera, a partir de les condicions de creixement per a la síntesi de l'òxid de cadmi, es va fer un estudi incrementant progressivament la proporció del precursor de magnesi per tal d'intentar créixer cristalls de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Així, es van emprar diferents relacions de precursors de $(\text{Mg}/(\text{Cd} + \text{Mg}) = 0; 0,1; 0,2 \text{ i } 0,3)$ amb les que es van estudiar les característiques morfològiques i estructurals del compost en funció de la concentració de Mg. L'extensió d'aquest estudi a un major rang de concentracions de Mg queda limitada pel fet que per obtindre capes de MgO de bona qualitat cristal·lina són necessàries temperatures per sobre del 450 °C [45, 180, 181] i nosaltres estem treballant per baix dels 400 °C.

4.2 Caracterització morfològica

En primer lloc, es va realitzar una caracterització morfològica de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ que es va dur a terme mitjançant la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM). Per tal de garantir la correcta visualització i optimitzar l'adquisició d'imatges, les mostres van ser metal·litzades prèviament amb un aliatge d'or (Au) i pal·ladi (Pd) durant 15 segons obtenint un recobriment d'aproximadament 1 nm d'espessor. Com s'ha comentat en el Capítol 3, aquest recobriment amb un material conductor és necessari per evitar que les mostres es carreguen amb el feix d'electrons del microscopi i incrementar la ràtio senyal/soroll permetent-nos l'adquisició d'imatges de més qualitat.

En la Figura 4.1 es mostra l'evolució morfològica de la superfície de les mostres conforme la proporció de precursor de Mg va sent augmen-

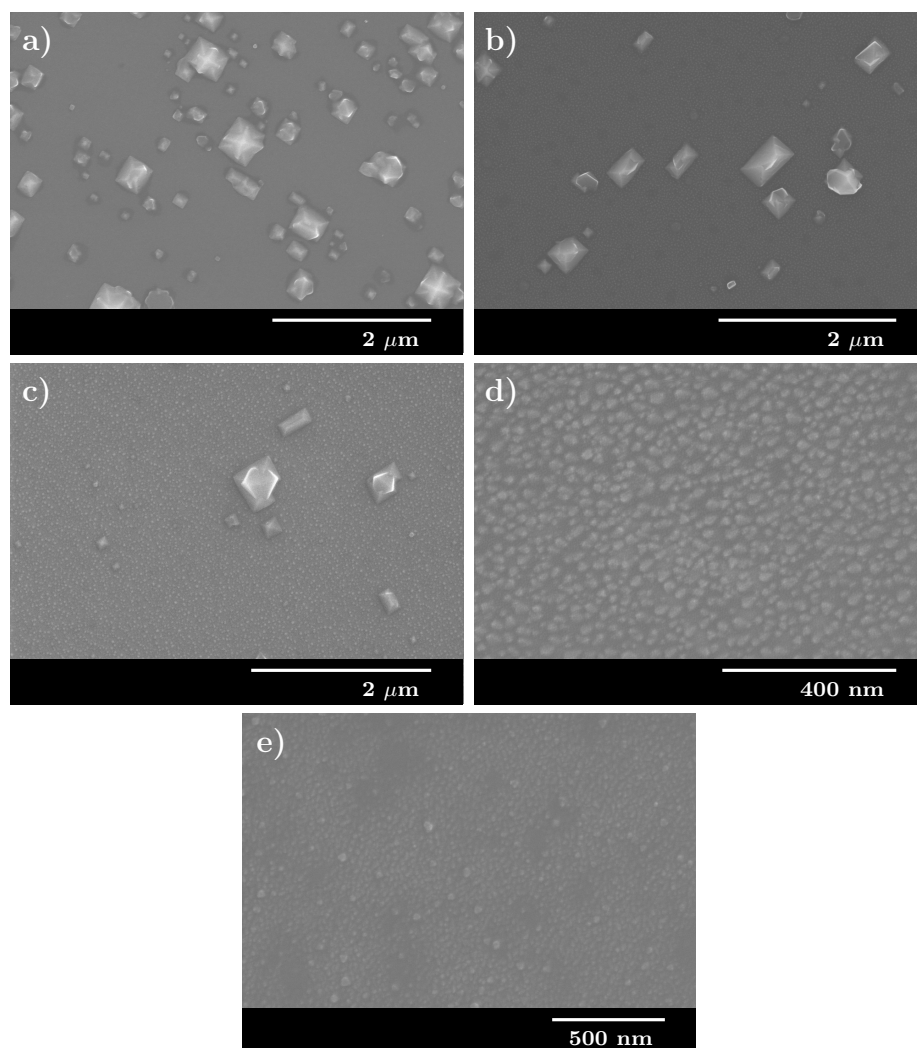


Figura 4.1: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ amb concentracions nominals de magnesi de **a)** $x = 0$; **b)** $x = 0,1$; **c)** $x = 0,2$; **d)** $x = 0,3$ i **e)** $x = 1$. Cal notar que l'escala de les imatges **d)** i **e)** està molt més augmentada per poder visualitzar adequadament la capa de *nano-dots*.

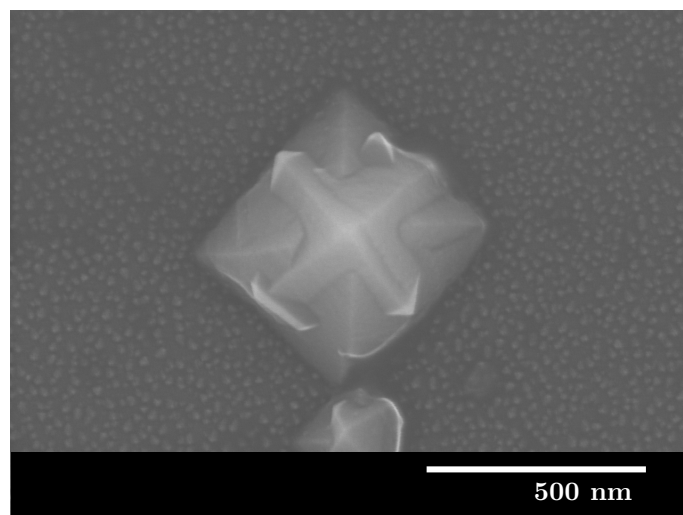


Figura 4.2: Imatge de SEM de la morfologia de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$: detall dels règims de creixement.

tada. Així, de l'anàlisi de les imatges es pot extreure que es produeixen dos processos de creixement superposats (detall en la Figura 4.2). Per una banda, es cristal·litza una base de *nano-dots* la mida dels quals va des dels aproximadament 10 nm de diàmetre a les mostres de CdO (Figura 4.1a), fins uns 35 nm a les mostres amb un 30% nominal de Mg (Figura 4.1d). És a dir, la mida d'aquests *nano-dots* va augmentant a mesura que augmenta la proporció de magnesi. Paral·lelament també es sintetitzen nanoestructures cúbiques d'entre 50 nm i 500 nm però aquest procés de creixement no està present al llarg de tot el rang de concentracions. Per a les capes de CdO tenim una gran densitat d'aquestes estructures cúbiques (Figura 4.1a), però aquesta es va reduint a mesura que incrementem la quantitat de Mg fins que arriba a desaparèixer per als compostos amb un 30% nominal d'aquest element (Figura 4.1d). És a dir, la morfologia de les capes de CdO per a aques-

tes condicions de creixement, és la de nanoestructures cúbiques de fins a 500 nm sobre una base de *nano-dots* d'aproximadament uns 10 nm de diàmetre. A mesura que augmenta la proporció de Mg es redueix la densitat de les nanoestructures cúbiques, no així la seua mida, fins que desapareixen, fet que provoca que el diàmetre dels *nano-dots* de la base s'incrementa arribant fins els 35 nm en les mostres amb la concentració nominal de Mg del 30%.

Per comprendre millor aquesta evolució de la morfologia de les mostres quan s'incrementa la proporció del precursor de magnesi, sota les condicions fixades per al creixement de CdO, s'ha sintetitzat una capa de MgO per determinar la seua morfologia. Com pot observar-se en la Figura 4.1e, aquesta consisteix en una capa de *nano-dots* d'uns 50 nm de diàmetre confirmant una diferència entre les morfologies de creixement dels dos òxids binaris. Aquesta diferència pot estar relacionada amb la formació de punts de nucleació durant els processos de creixement. Així, en els creixements amb un elevat contingut de cadmi no és descartable la existència de prereaccions espúries, donada la gran reactivitat del precursor de cadmi amb l'oxigen a les temperatures de treball, produint el depòsit de partícules sobre la superfície de creixement. Aquestes partícules actuarien com a nous punts de nucleació afavorint el creixement de grans estructures al seu voltant. Per contra, quan es redueix la presència del precursor de cadmi en la dissolució, també es reduirien aquestes prereaccions traduint-se en una menor densitat d'estructures cúbiques. D'aquesta manera, sota les condicions estudiades, el $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ presenta una transició suau entre ambdues morfologies quan s'incrementa la ràtio del precursor de magnesi.

Finalment l'obtenció de monocristalls de l'aliatge CdMgO de dimensions grans obri el camp, tot i que no s'ha desenvolupat en aquesta tesi, de l'estudi de la caracterització de propietats físiques fonamentals d'aquest material.

4.3 Caracterització estructural

A banda de l'estudi de l'evolució morfològica de les mostres en funció de la concentració de Mg, per determinar amb precisió factors com el tipus d'estructura cristal·lina, el paràmetre de xarxa o la composició dels cristalls, es van realitzar una sèrie d'experiències en el laboratori com la difracció de raigs X d'alta resolució o la difracció d'electrons, que ens donen una mesura de la separació entre els plans cristal·logràfics, l'anàlisi mitjançant el TEM d'alta resolució, on tenim una mesura directa del paràmetre de xarxa, o la microanàlisi mitjançant EDX, que ens dóna una mesura de la proporció relativa entre els diferents elements presents en la mostra.

Cal esmentar que les mostres de MgO només s'han caracteritzat estructuralment mitjançant la difracció d'electrons. Aquest fet s'ha degut, per una banda, a que amb el creixement d'aquest material emprant les condicions òptimes per a l'obtenció del CdO, no s'obtenen capes amb el suficient material per obtenir senyal a les anàlisis de difracció de raigs X. Aquest fet pot atribuir-se a que per a obtenir capes orientades de MgO de bona qualitat cristal·lina són necessàries temperatures per sobre del 450 °C [45, 180, 181] i nosaltres estem treballant per baix dels 400 °C. Per altra banda, una característica intrínseca del

MgO és la seua baixa conductivitat elèctrica ($E_g = 7,67 \text{ eV}$). Aquest fet produeix que amb la incidència dels feixos d'electrons a les anàlisis de microscòpia electrònica, es produïsquen acumulacions de càrrega que impedeixen l'adquisició d'imatges d'alta resolució.

4.3.1 Difracció de raigs X

Per a la caracterització estructural, en primer lloc es van fer mesures de difracció de raigs X per a les diferents mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ amb diferents concentracions nominals de magnesi ($x = 0; 0,1; 0,2$ i $0,3$). Per a tal efecte es va emprar el difractòmetre d'alta resolució X'Pert Pro de Panalytical descrit en el Capítol 3. Així, amb els patrons de difracció $2\theta - \omega$ per una banda es va obtindre informació sobre l'orientació cristal·lina de les capes respecte del substrat i per altra es van determinar els paràmetres de xarxa de les mostres utilitzant la llei de Bragg.

En la Figura 4.3a podem observar els patrons de difracció de raigs X $2\theta - \omega$ per a les diferents mostres estudiades en l'interval de 2θ entre 30° i 90° . Deixant de banda els pics corresponents a les difraccions del substrat de safir ($2\theta = 52,553^\circ$ per a la difracció (024) i $2\theta = 83,219^\circ$ per a la difracció (036) [98]) que s'han retallat degut a la seua gran intensitat en relació als pics del compost a estudiar, es pot apreciar clarament com el material cristal·litzat té una orientació preferencial $\langle 200 \rangle$ independentment de la relació de precursors utilitzada (per al CdO, $2\theta_{200} = 38,286^\circ$ [33]). Per a les mostres de CdO, on no es va afegir el precursor de magnesi, es pot intuir la presència, encara que en una proporció molt reduïda, dels pics corresponents a la família $\{111\}$

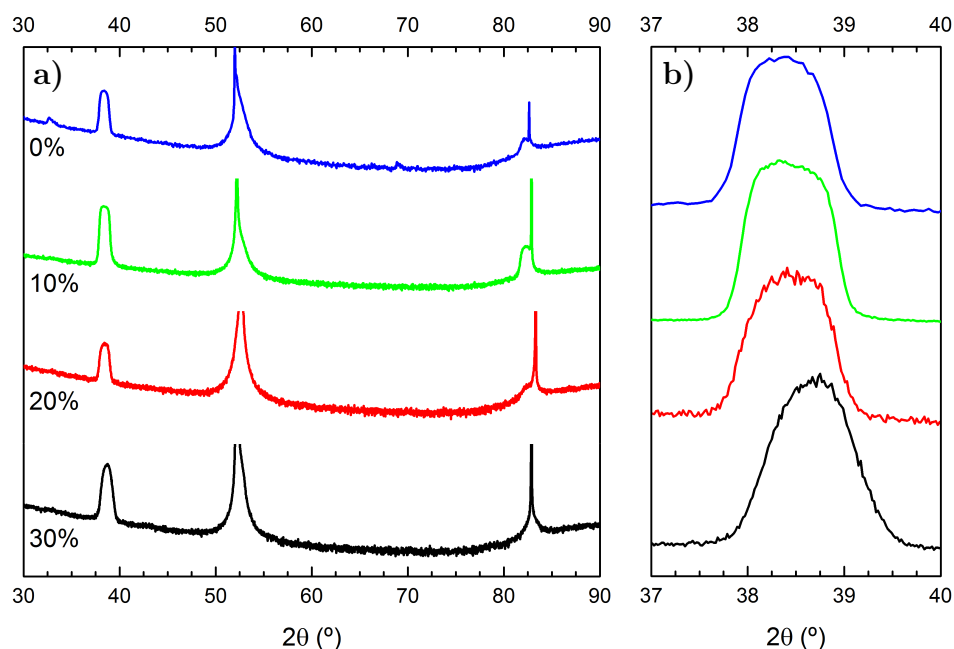


Figura 4.3: a) Difractogrames de raigs X de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ b) Ampliació de la regió d'interès de l'espectre on s'observa el desplaçament del pic (200).

d'aquest material ($2\theta_{111} = 33,002^\circ$ i $2\theta_{222} = 69,290^\circ$). Aquests pics però, desapareixen immediatament quan afegim acetat de magnesi a la dissolució precursora.

Per a una anàlisi més acurada del patró de difracció de raigs X, es van estudiar amb més precisió els pics (200) de cadascuna de les mostres. Aquesta anàlisi es va centrar en els pics (200) i no en els pics (400) perquè la posició 2θ d'aquest últim coincideix amb la del pic (306) del substrat de safir dificultant així el treball d'anàlisi. Així, en la Figura 4.3b es pot observar com el pic (200) experimenta un desplaçament, conforme es va incrementant la proporció de Mg, en

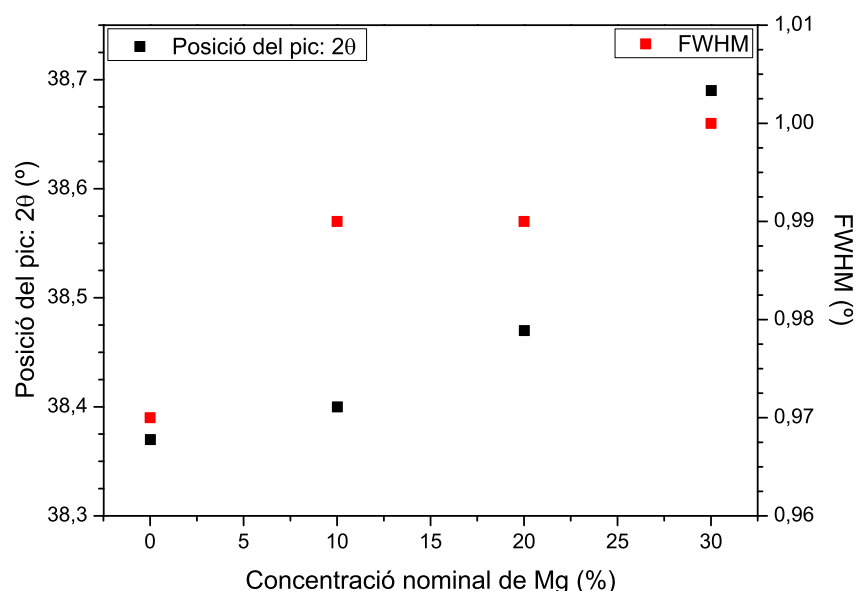


Figura 4.4: Variació experimental de la posició i amplària del pic (200) del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en funció de la concentració nominal de Mg.

la direcció on es troba el corresponent pic (200) del MgO. És a dir, el pic es desplaça des de la posició $2\theta = 38,286^\circ$, corresponent a la difracció (200) de l'òxid de cadmi [33], cap a la posició $2\theta = 42,917^\circ$, corresponent a la difracció (200) de l'òxid de magnesi [46], a mesura que augmenta la quantitat d'àtoms de Mg que s'incorporen a la xarxa del CdO. Les dades sobre la posició i amplada dels pics estan recollides en la Figura 4.4 on podem observar el progressiu desplaçament del pic així com un lleuger augment de la seua amplària del que més endavant es donarà una possible explicació.

Atenent a la llei de Bragg (Equació 3.5), el desplaçament dels pics de difracció és una conseqüència directa de la variació de les distàncies

interplanàries de l'estructura cristal·lina que produeixen cadascuna de les difraccions i, per tant, de la modificació del paràmetre de xarxa de l'estructura. Així, aquest fet ens va indicar que s'havia trobat l'evidència experimental de l'existència del nou compost ternari, amb un paràmetre de xarxa que varia segons la quantitat de Mg que ha adquirit la xarxa cristal·lina del CdO.

4.3.2 ED, HR-TEM i microanàlisi

Amb la intenció d'aprofundir en l'estudi estructural i de determinar la quantitat de Mg que s'havia incorporat a l'estructura cristal·lina del nou material, es va analitzar el conjunt de mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ amb el microscopi electrònic de transmissió TECNAI G2 F20. Com s'ha detallat en el Capítol 3, amb aquesta ferramenta podem realitzar mesures com la difracció d'electrons (ED) amb la que podem determinar la separació entre plans cristal·logràfics, l'adquisició d'imatges d'alta resolució (HR-TEM) amb les que obtenim una mesura directa de la separació d'aquests plans o també podem realitzar una microanàlisi mitjançant espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva (EDX) amb la que determinar la concentració de cadascun dels elements presents a les mostres.

4.3.2.1 Difracció d'electrons

Amb la difracció d'electrons, tenim una altra mesura global del paràmetre de xarxa de les diferents mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. En la Figura 4.5 podem observar els diferents patrons de difracció d'elec-

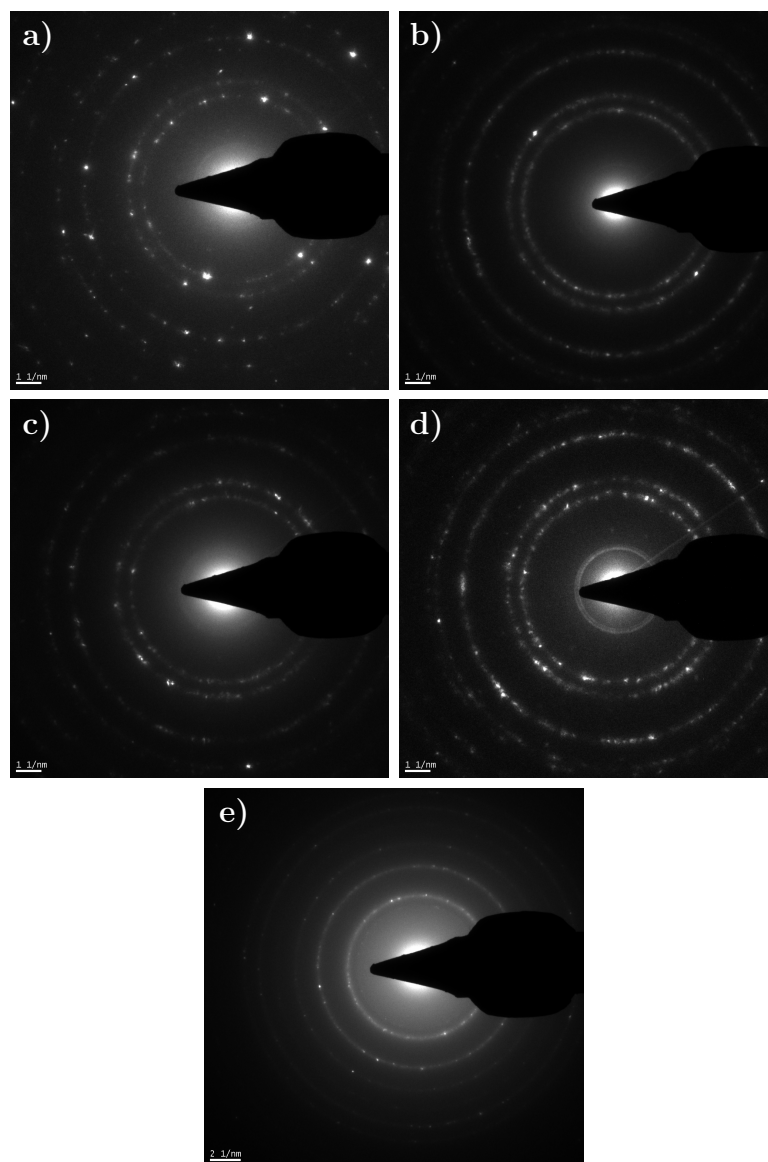


Figura 4.5: Patrons de difracció d'electrons de les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ amb concentracions nominals de magnesi de **a)** $x = 0$; **b)** $x = 0,1$; **c)** $x = 0,2$; **d)** $x = 0,3$ i **e)** $x = 1$.

Capítol 4. El MgCdO per Esprai Piròlisi

Conc. Mg (%)	$d_{111}(\text{\AA})$	$d_{200}(\text{\AA})$	$d_{220}(\text{\AA})$	$d_{311}(\text{\AA})$	$a(\text{\AA})$
0	2,7070	2,3438	1,6584	—	$4,689 \pm 0,001$
10	2,6916	2,3397	1,6605	—	$4,685 \pm 0,009$
20	2,6994	2,3374	1,6538	—	$4,676 \pm 0,001$
30	2,6735	2,3345	1,6477	—	$4,657 \pm 0,009$
100	—	2,1210	1,4964	1,2557	$4,201 \pm 0,02$

Taula 4.3: Mesura de les distàncies interplanàries i càlcul dels paràmetres de xarxa a partir de la difracció d'electrons.

trons adquirits on mesurant els diàmetres dels anells podem determinar les distàncies interplanàries del material emprant l'Equació 3.2. De l'anàlisi dels patrons de difracció d'electrons obtinguts es poden destacar dues coses. En primer lloc, que els patrons de difracció siguin anells ens indica la policristal·linitat de l'àrea de mesura, ja que cada monocristall ens dóna parelles de punts de difracció diametralment oposats, i el conjunt de moltes d'aquestes parelles de punts forma l'anell. Per altra banda, també cal mencionar que, deixant de banda el cas dels creixements de MgO, no s'observa en cap moment la presència de la fase del MgO als patrons de difracció. És a dir, en tots els casos partint de la fase del CdO pura observem com es modifica el paràmetre de xarxa d'aquesta quan s'incorpora Mg a l'estructura. Per tant, estem davant de l'aliatge $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i no d'un conjunt amb les dues fases per separat.

En la Taula 4.3 estan recollides les mesures de les distàncies interplanàries calculades a partir del diàmetre dels anells de difracció

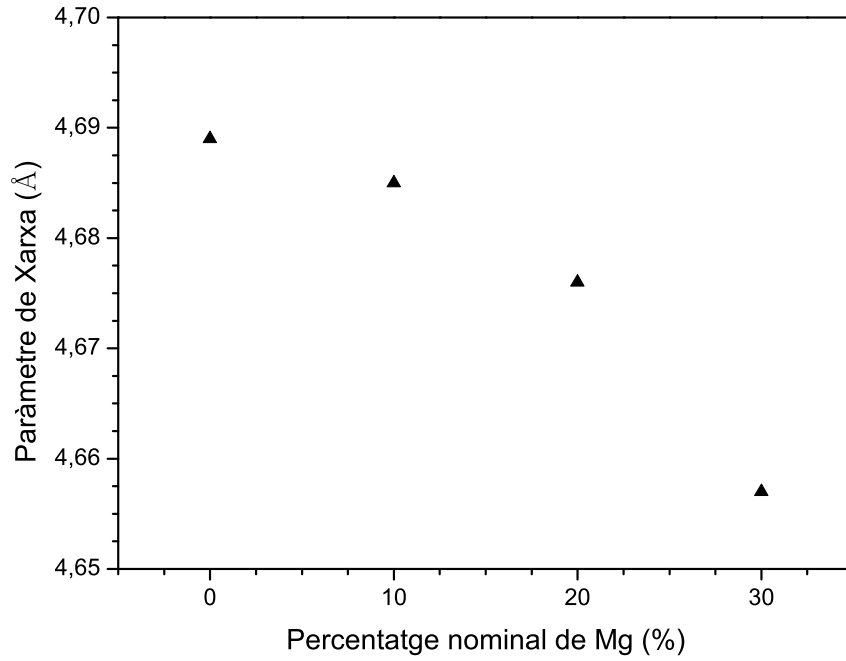


Figura 4.6: Variació experimental del paràmetre de xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ determinat per ED en funció de la concentració nominal de Mg.

emprant l'Equació 3.2. Amb aquestes distàncies interplanàries es van calcular els paràmetres de xarxa de les diferents mostres seguint un procediment semblant al descrit en el Capítol 3 en el que a partir de l'Equació 3.3 s'han ajustat les mesures experimentals a la recta:

$$\underbrace{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}_y = a \cdot \underbrace{\frac{1}{d_{hkl}}}_x \quad (4.1)$$

on d_{hkl} són les mesures experimentals de les distàncies interplanàries, hkl són els índexs de Miller corresponents i a és el paràmetre de xarxa determinat a partir del pendent de la recta. Cal notar que les incerteses del paràmetre de xarxa s'han extret a partir de l'ajust lineal sense tindre en compte l'error de mesura de les distàncies interplanàries ja que aquest és molt difícil de determinar. En la Figura 4.6 estan representades les mesures del paràmetre de xarxa realitzades mitjançant la difracció d'electrons front a la concentració nominal de Mg. Com es pot observar, i corroborant les mesures realitzades amb la difracció de raigs X, el paràmetre de xarxa va disminuint a mesura que l'estructura cristal·lina del CdO incorpora àtoms de Mg.

4.3.2.2 HR-TEM i microanàlisi

A més de l'adquisició dels patrons de difracció d'electrons, també es va emprar el microscopi electrònic de transmissió per a l'adquisició d'imatges d'alta resolució. Amb aquestes imatges es va determinar el paràmetre de xarxa mitjançant les seues transformades de Fourier i, a més, es van realitzar mesures de EDX per determinar quina és la proporció atòmica de cadascun dels cristalls analitzats. És a dir, per a cada imatge d'alta resolució adquirida amb el TEM, es va mesurar la concentració dels elements que formen l'aliatge ternari. En la Taula 4.4 estan representades les concentracions atòmiques de magnesi mesurades en funció de la concentració nominal de precursors. Per a les mostres amb concentracions nominals de magnesi del 10% i el 20%, la concentració atòmica mesurada encara que no és exactament homogènia en tot el substrat, presenta una dispersió relativament reduïda. En canvi, per a les mostres amb un 30% nominal de Mg, la dispersió de les mesures de

Concentració nominal de Mg (%)	Concentració atòmica de Mg (%)
0	0
10	3.1 ± 0.8
20	5.5 ± 1.1
	7.9 ± 0.5
30	13.9 ± 0.5
	20.5 ± 0.5

Taula 4.4: Mesura de les concentracions atòmiques de Mg en funció de les concentracions nominals de precursors.

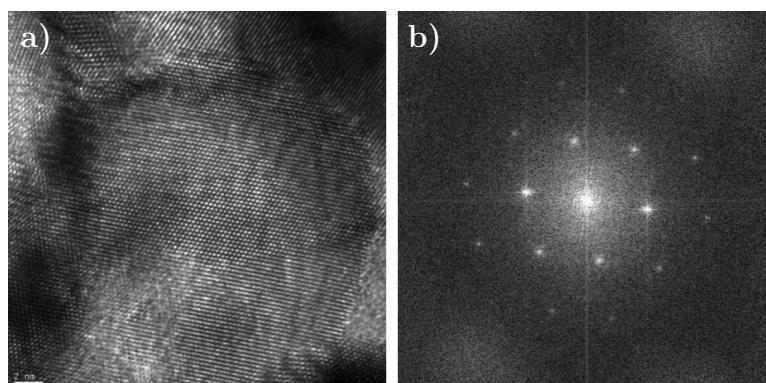


Figura 4.7: Imatges **a)** d'alta resolució i **b)** FFT d'un cristall de CdO.

la concentració nominal de Mg en els diferents monocristalls d'aquestes és molt elevada i és per això que en l'anàlisi s'han tractat per separat cadascun d'aquests monocristalls. Cal notar, per tant, que l'error de les concentracions atòmiques mesurades es correspon amb l'error de dispersió per al cas de les concentracions nominals de Mg de 10% i del 20%, i amb la sensibilitat de l'aparell de mesura per al cas de les mesures amb un 30% nominal de Mg.

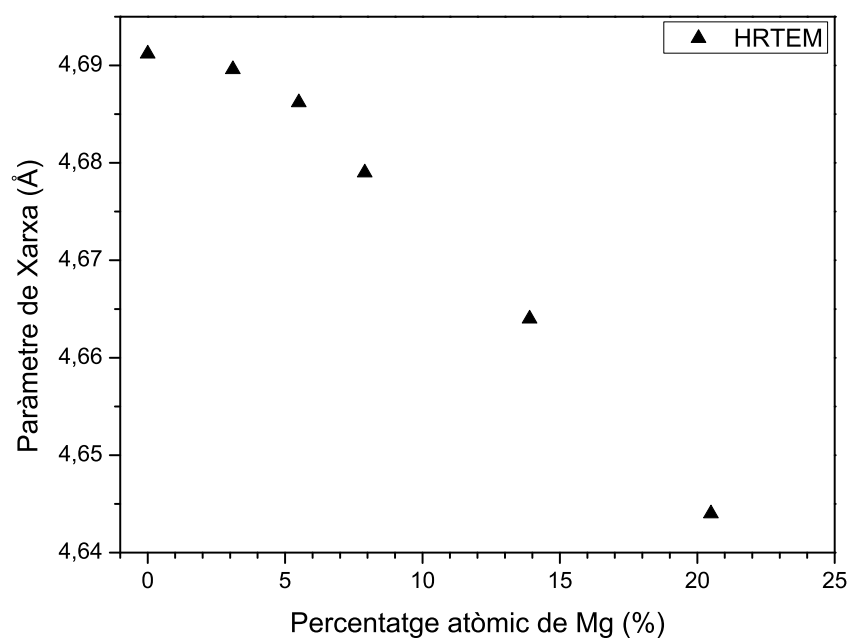


Figura 4.8: Variació experimental del paràmetre de xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ determinat per HR-TEM en funció de la concentració de Mg determinada mitjançant EDX.

En la Figura 4.7a podem trobar un exemple d'imatges d'alta resolució on, com es pot observar, és possible visualitzar les línies d'àtoms de la xarxa. L'adquisició amb alta resolució d'imatges de la xarxa cristal·lina ens permet mesurar directament el paràmetre d'aquesta. Per extreure la informació que contenen les imatges, i posar de manifest les freqüències espacials d'aquestes, es van analitzar mitjançant les seues FFT (exemple de FFT en la Figura 4.7b). Aquest procés es va realitzar utilitzant el software Digital Micrograph ja instal·lat en l'equip de HRTEM, permetent-nos així una ràpida obtenció de la informació necessària per determinar els paràmetres de xarxa. Com s'ha explicat en el Capítol 3 a les transformades de Fourier tenim representats els punts corresponents a cadascuna de les freqüències espacials a una distància $1/d_{hkl}$ del punt central (000). Mesurant aquestes distàncies, i comparant-les amb els seus valors teòrics per determinar a quin pla (hkl) corresponen, es pot determinar quin és el paràmetre de xarxa de l'estructura que estem analitzant.

Així, amb les dades de les FFT de les imatges d'alta resolució i amb les mesures experimentals de la concentració atòmica de Mg mitjançant el EDX, s'ha determinat la variació del paràmetre de xarxa dels diferents cristalls de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en funció de la concentració atòmica de magnesi. Aquests resultats es mostren en la Figura 4.8 on podem observar com es confirma la disminució del paràmetre de xarxa de l'estructura cristal·lina quan augmenta la concentració de magnesi.

4.3.3 Comparativa entre les mesures del paràmetre de xarxa

Arribats a aquest punt, on es va determinar el paràmetre de xarxa mitjançant tres tècniques diferents, és imprescindible una comparació entre els resultats obtinguts. Així, les mesures realitzades per difracció de raigs X, difracció d'electrons i mitjançant imatges d'alta resolució han de tindre una coherència entre si. En la Figura 4.9 es mostra la comparativa de les mesures del paràmetre de xarxa en funció de la concentració experimental de Mg entre els tres mètodes de mesura que hem utilitzat. Cal esmentar que per al cas del HR-XRD i de la ED, per a determinar el valor experimental de la concentració de Mg en la mostra amb un 30% de concentració nominal, s'ha realitzat la mitjana de les mesures obtingudes mitjançant EDX. A més, per al cas del HR-XRD s'ha utilitzat el mètode descrit en el Capítol 3 en el que utilitzant la llei de Bragg (Equació 3.5) i les relacions entre la separació entre les famílies de plans cristal·logràfics i el paràmetre de xarxa (Equació 3.3) s'han ajustat els valors a la funció lineal descrita en l'Equació 3.8.

Com es pot comprovar, mitjançant els tres mètodes de mesura obtenim el mateix comportament en la variació del paràmetre de xarxa quan s'incorpora Mg a l'estructura cristal·lina del CdO. Tot i això, observem una certa diferència entre les mesures dels diferents mètodes de caracterització. Aquesta diferència, pot ser atribuïda a la dispersió que tenim en les mesures a l'hora de determinar la proporció estructural de Mg. És a dir, el fet que tinguem un gradient de concentracions en les mostres ens dificulta determinar amb exactitud el paràmetre de xarxa quan estem realitzant una mesura global com en els casos de la

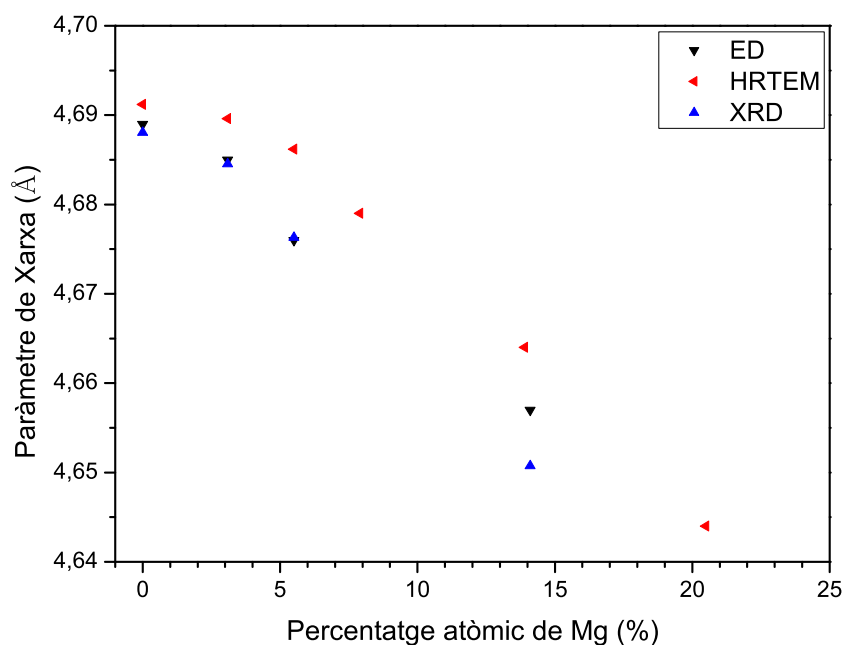


Figura 4.9: Variació experimental del paràmetre de xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en funció de la concentració de Mg determinada mitjançant EDX: Comparativa de resultats

difracció de raigs X i la difracció d'electrons i no una mesura concreta en un monocristall. Aquesta dispersió, per tant, ens impedeix associar amb exactitud el paràmetre de xarxa mesurat amb XRD i ED amb la proporció atòmica de magnesi.

Per altra banda, l'existència de cristalls amb diferents concentracions de Mg en una mateixa mostra també pot explicar l'amplada dels pics de difracció de raigs X i el seu eixamplament conforme augmenta la concentració de Mg. De la mateixa manera l'amplada dels anells de difracció d'electrons és sensiblement més gran en les mostres de

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, especialment en la mostra del 30% nominal de Mg que en el compost binari CdO, fet també atribuïble a aquesta variació de concentracions.

4.4 Sumari i conclusions

- Mitjançant una tècnica ràpida i econòmica com ho és l'esprai piròlisi, podem afirmar que és possible avançar en la síntesi de l'aliatge de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ aconseguint unes proporcions de magnesi incorporat a la xarxa cristal·lina del CdO de fins a un 20,5% atòmic, molt per sobre de l'aconseguit en les publicacions sobre la síntesi de capes d'aquest material mitjançant l'esprai piròlisi [84, 85].
- Mitjançant la microscòpia electrònica d'escombratge, s'observa la presència de dues morfologies diferenciades en funció de les condicions de depòsit. A les mostres de CdO tenim nanoestructures cúbiques de fins a 500 nm sobre una base de *nano-dots* de 10 nm de diàmetre. Quan incorporem magnesi als creixements, la densitat de les nanoestructures cúbiques es redueix fins que desapareixen amb concentracions del 30% nominal de Mg i els *nano-dots* de la capa augmenten la seua mida fins els 35 nm a aquestes concentracions.
- Aquest fet pot estar relacionat amb la formació de nous punts de nucleació als creixements amb un elevat contingut de cadmi degut al precipitat de partícules derivades de prereaccions en la fase d'esprai al voltant dels quals creixen grans estructures cúbiques. La reducció de la quantitat de precursor de cadmi implicaria un

menor nombre de prereaccions i, per tant, una menor presència d'estructures cúbiques a les mostres.

- Emprant diferents tècniques de caracterització estructural, en particular la difracció de raigs X, la difracció d'electrons i l'adquisició d'imatges d'alta resolució amb el microscopi electrònic de transmissió, s'ha observat una variació progressiva del paràmetre de xarxa de l'estructura del CdO amb la incorporació de Mg. S'han corroborat així, les prediccions dels treballs teòrics [80,81] en el rang de concentracions estudiat.
- Finalment, l'obtenció de nanoestructures d'aquest aliatge de fins a 500 nm obri la porta a l'estudi de les propietats fonamentals d'aquest nou material.

A partir d'aquest punt, es va constatar la possibilitat del creixement de l'aliatge ternari dels òxids de cadmi i magnesi i la millora dels resultats experimentals apareguts en la bibliografia, es va continuar el treball dins del grup d'investigació per dues vies paral·leles. Per un costat es va abordar el creixement de nanopartícules aïllades d'aquest material sobre substrats de safir R mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi cobrint tot el rang de concentracions del compost [86]. Per altra banda, com es mostra en el següent capítol d'aquesta tesi, també s'ha estudiat el creixement de capes d'aquest aliatge mitjançant la tècnica de MOCVD amb la idea d'obtindre la fase rica en Mg del compost i estendre així el rang de concentracions obtingut tant per nosaltres com en la bibliografia.

Capítol 5

El MgCdO per MOCVD

Anteriorment hem vist com les publicacions sobre capes de MgCdO es redueixen a alguns treballs teòrics on es descriuen les interessants propietats que aquest compost deuria presentar [80–83] i a diverses publicacions experimentals centrades totes elles en la fase de l’aliatge rica en cadmi [84, 85, 87, 88]. En aquest sentit cal destacar, fins el que nosaltres hem pogut esbrinar, que la regió del compost d’altes concentracions de Mg ha estat menys estudiada. Aquesta regió del compost rica en Mg deuria mostrar el seu potencial per a diferents aplicacions tècniques degut a l’estabilitat física, l’alta transparència òptica i l’alta emissivitat d’electrons secundaris de l’òxid de magnesi [44, 182], propietats que consegüentment s’espera que estiguen també en l’aliatge. A més, la seua gran energia de *band gap* podria dotar-lo amb un gran potencial per a ser desenvolupat com a sensor de radiació UV mitjana i UV llunyana. El primer pas, però, és poder obtindre

Capítol 5. El MgCdO per MOCVD

l'aliatge amb una qualitat i reproductibilitat suficient per a poder ser utilitzat en aquestes aplicacions.

La tècnica MOCVD ja ha estat utilitzada amb èxit per a la síntesi dels òxids CdO i MgO i d'aliatges ternaris com el ZnMgO o el ZnCdO. En aquest sentit, i considerant la gran qualitat cristal·lina que es pot arribar assolir en les capes depositades, aquesta tècnica de creixement és una molt bona candidata per al depòsit de capes de MgCdO.

Tenint en compte tot això, al llarg d'aquest capítol es descriu el treball dut a terme sobre l'estudi del creixement de capes primes de l'aliatge de MgCdO sobre substrats de safir orientats en el pla C (0001) utilitzant la tècnica de MOCVD a baixa pressió. Tècnica que fins ara no ha estat explotada per a l'obtenció d'aquest compost. Així, s'ha analitzat la formació de diferents fases de l'aliatge degut a la incorporació dels ions de Mg^{2+} i de Cd^{2+} en les estructures del CdO i del MgO respectivament. En aquest sentit, l'efecte de la concentració de precursors per una banda, on per a una temperatura de creixement determinada s'ha variat la ràtio nominal dels precursors metal·lòrgànics, i l'efecte de la temperatura de creixement per una altra, on per a una ràtio de precursors fixa s'ha variat la temperatura de creixement, han estat estudiats.

Per a la caracterització morfològica, estructural i de composició de les mostres s'han utilitzat les tècniques descrites en el Capítol 3 com la SEM, la XRD, o l'EDX. A més, s'ha realitzat una caracterització òptica preliminar del compost amb l'espectrofotometria d'absorció.

5.1 Estudis preliminars: creixement del CdO i el MgO

Abans d'abordar el creixement d'un aliatge ternari, tant en el cas general com en la tècnica MOCVD en concret, és pertinent conèixer les condicions de creixement més adients per a la síntesi del materials binaris que el formen. En el nostre cas concret, estudiar el creixement del MgCdO sense tindre clars els paràmetres de creixement del CdO i el MgO pot comportar esforços estèrils. Així, una solució per obtenir compostos ternaris és partir de les condicions de creixement d'un dels compostos binaris, i anar afegint-hi progressivament precursor de l'altre material.

5.1.1 Creixement de CdO per MOCVD

Amb la finalitat de determinar quines són les condicions adequades per a la síntesi d'òxid de cadmi i d'adquirir destresa en el creixement cristal·lí mitjançant la tècnica MOCVD, s'ha realitzat un estudi de la qualitat morfològica i estructural de mostres de CdO en funció de les condicions de creixement. Concretament, després d'algunes modificacions per a la millora del sistema MOCVD (Apèndix B), partint de l'experiència prèvia del grup de Creixement Cristal·lí s'han reajustat les condicions de temperatura per al creixement del CdO mantenint unes condicions hidrodinàmiques i de flux de precursors constants. Amb aquest estudi, a banda de conèixer amb detall el comportament en funció de la temperatura de creixement del CdO, s'han adquirit coneixements i destreses relatius al funcionament dels MFC, a la pressió de

vapor dels precursors, al control de la pressió en diferents punts del sistema o als processos que tenen lloc a l'interior del reactor. Aquest fet és summament rellevant a l'hora de poder realitzar experiències amb èxit amb una tècnica complexa com la MOCVD.

5.1.1.1 Procediment experimental

Per al depòsit de les capes de CdO s'ha emprat l'equip de MOCVD Quantax 226 descrit en el Capítol 2. Les condicions de creixement utilitzades estan reflectides en les Taules 5.1 i 5.2. Així, utilitzant N_2 com a gas d'arrossegament s'han introduït al reactor fluxos de $13,86 \mu\text{mol}/\text{min}$ i $71,76 \mu\text{mol}/\text{min}$ de di-metil cadmi (DMCd) i *tert*-butanol respectivament. Els creixements es van realitzar a pressió atmosfèrica i van tindre una durada de 60 min . Com a substrats es van utilitzar oblies de safir R a les que no es va fer cap pre-tractament químic ni tèrmic ja que és amb aquesta orientació amb la que s'obtenen les capes de CdO més planes i amb millor qualitat estructural [174].

La caracterització morfològica de les capes s'ha dut a terme amb el microscopi electrònic d'escombratge SEM Hitachi S-4800 amb el que s'han adquirit imatges de la secció transversal i de la vista superior de les mostres. Per altra banda, per a la caracterització estructural s'ha emprat el difractòmetre de raigs X de Panalytical amb el que s'han realitzat escombratges en ω (*rocking-curve*) fixant l'angle de difracció en $2\theta = 38,286^\circ$ (difracció (200) del CdO [33]).

5.1. Estudis preliminars: creixement del CdO i el MgO

Paràmetre	Valor
Precursor Cd	DMCd
Precursor oxigen	<i>tert</i> -butanol
Fluxos	Gas portador: N ₂ (1950 <i>sccm</i>)
	Sweep: N ₂ (2000 <i>sccm</i>)
	Portador oxigen: N ₂ (400 <i>sccm</i>)
Pressió reactor	760 <i>torr</i>
Ràtio Prec. VI/II	5,17
Temp. substrats	260 °C - 420 °C
Temps creixement	60 <i>min</i>
Substrats	Safir R

Taula 5.1: Paràmetres de creixement de les capes de CdO mitjançant MOCVD: Estudi de la temperatura de creixement.

Precursor	Temp. (°C)	Pressió (<i>torr</i>)	Gas portador (<i>sccm</i>)	Flux prec. ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
DMCd	12	760	12,5	13,86
<i>tert</i> -butanol	28	760	25	71,76

Taula 5.2: Fluxos dels precursors per al creixement de les capes de CdO mitjançant MOCVD.

5.1.1.2 Resultats i discussió

En la Figura 5.1 podem observar com varia la morfologia de les mostres en funció de la temperatura de creixement. Per una banda, per a les mostres amb una temperatura de creixement inferior a 380 °C trobem unes capes molt planes. Cal notar que, degut a la superfície tan plana de les mostres, s'han hagut de buscar zones amb alguna imperfecció per poder focalitzar correctament l'aparell de mesura i poder observar, per contrast, la superfície plana. Per altra banda, podem observar que quan augmentem la temperatura de creixement, la morfologia de les mostres varia progressivament des d'una capa plana i compacta fins a convertir-se en una capa rugosa i molt porosa.

Pel que fa l'anàlisi estructural de les mostres, com s'ha publicat en altres treballs [102], les capes tenen una orientació molt definida en la direcció [100]. En la Figura 5.2 podem observar l'evolució de l'amplada a mitja alçada (FWHM) de la *rocking-curve* dels pics de difracció (200). Com pot comprovar-se, aquest paràmetre manté un valor relativament constant, fins que arribem a temperatures de creixement per damunt dels 380 °C on el seu valor s'incrementa notablement indicant-nos un descens de la qualitat cristal·lina de les mostres.

Posant en correlació els resultats anteriors, es pot comprovar com l'increment de la temperatura de creixement per sobre dels 380 °C redueix la qualitat morfològica i estructural de les mostres [183]. Aquest fet pot ser atribuït a processos de reevaporació del cadmi quan es realitzen creixements a altes temperatures ja que aquest fet justificaria el major desordre morfològic i estructural de les mostres crescudes a alta temperatura.

5.1. Estudis preliminars: creixement del CdO i el MgO

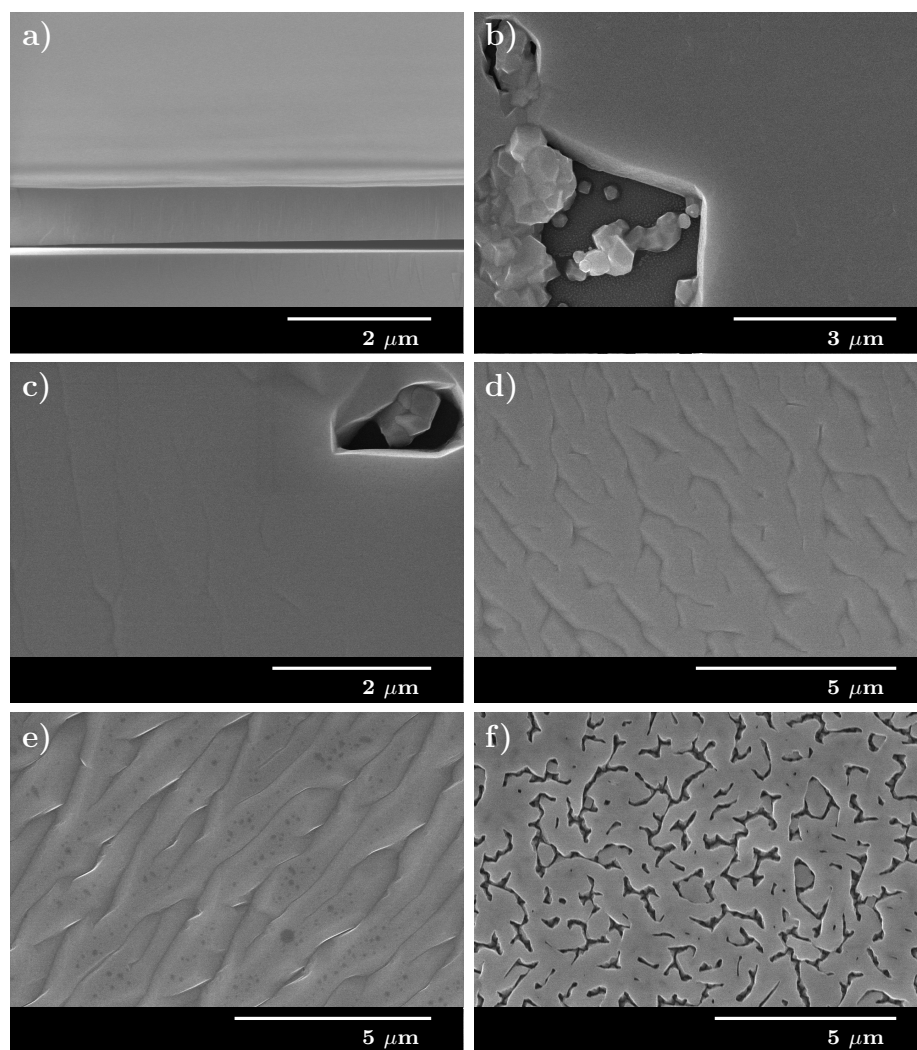


Figura 5.1: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de CdO amb temperatures de creixement de **a)** 277 °C (secció transversal), **b)** 346 °C, **c)** 362 °C, **d)** 380 °C, **e)** 397 °C i **f)** 414 °C.

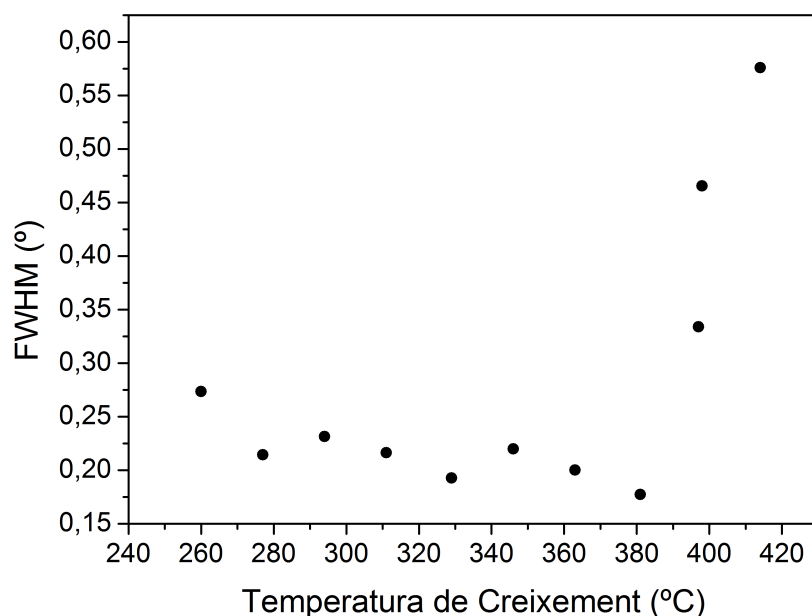


Figura 5.2: Amplada a mitja alçària de la *rocking curve* dels pics (200) de capes de CdO crescudes per MOCVD sobre substrats de safir R.

5.1.2 Creixement de MgO per MOCVD

Per obtindre capes cristal·lines d'òxid de magnesi de qualitat mitjançant la tècnica MOCVD amb un reactor horitzontal, el creixement a baixa pressió i a una temperatura superior als 500 °C sembla imprescindible [184, 185]. En l'actualitat les limitacions tècniques del Quantax 226 impedeixen realitzar experiències de creixement d'òxids amb aquestes condicions. Per aquest motiu s'ha realitzat una estada d'investigació als laboratoris del GEMaC a la *Université de Versailles-Saint Quentin en Yvelines* on disposen dels mitjans tècnics per poder realitzar aquest tipus d'experiències.

5.1. Estudis preliminars: creixement del CdO i el MgO

5.1.2.1 Procediment experimental

Per al creixement de capes de MgO s'ha emprat l'equip MR Se-micon descrit en el Capítol 2. Basant-nos en l'experiència prèvia del GEMaC es van establir les condicions de creixement. En primer lloc, per transportar els precursors fins el reactor s'ha emprat He com a gas d'arrossegament. Així, com a precursor del magnesi s'ha utilitzat bis(metil-ciclopentadienil) magnesi ((MCp)₂Mg) i com a oxidant s'ha utilitzat O₂. Els creixements han tingut una durada de 60 *min* amb una pressió del reactor de 30 *torr*. La temperatura de creixement es va fixar en 500 °C de manera que és suficientment elevada per a la síntesi del MgO però ens mantenim en una regió de baixa temperatura. Com a substrats, materials com el silici o l'arsenur de gal·li tot i

Paràmetre	Valor
Precursor magnesi	(MCp) ₂ Mg
Precursor oxigen	O ₂
Fluxos	Gas portador: He (2545 <i>sccm</i>)
	Sweep: He (2175 <i>sccm</i>)
	Oxigen: O ₂ (1291 <i>sccm</i>)
	Portador oxigen: He (435 <i>sccm</i>)
Pressió reactor	30 <i>torr</i>
Temp. substrats	500 °C
Temps creixement	60 <i>min</i>
Substrats	Safir C

Taula 5.3: Paràmetres de creixement de les capes de MgO mitjançant MOCVD.

Capítol 5. El MgCdO per MOCVD

Precursor	Temp. (°C)	Pressió (<i>torr</i>)	Gas portador (<i>sccm</i>)	Flux prec. ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
(MCp) ₂ Mg	39	300	290	24,042

Taula 5.4: Flux del precursor (MCp)₂Mg per al creixement de les capes de MgO mitjançant MOCVD.

la seua estructura cúbica han estat descartats pels possibles efectes de difusió que podrien produir-se per les temperatures de creixement que s'assoleixen en el depòsit d'aquest òxid. Així, el MgO ha estat depositat sobre substrats de safir C sense cap pretractament químic o de temperatura amb els que el GEMaC té experiència d'estudis anteriors en la obtenció de capes planes i de bona qualitat estructural [44, 186]. En la Taula 5.3 podem trobar detallades les condicions de creixement.

En la Taula 5.4 trobem les condicions de treball del borbollador del (MCp)₂Mg on s'ha fixat una pressió de 300 *torr* i una temperatura de 39 °C mentre s'ha fet passar un flux de gas d'arrossegament de 290 *sccm* de He. D'aquesta manera s'ha obtingut un flux de (MCp)₂Mg de 24,042 $\mu\text{mol}/\text{min}$.

Mitjançant el difractòmetre D8 Advance A25 de Bruker s'han adquirit difractogrames $2\theta - \theta$ amb els que s'ha determinat l'orientació preferencial de les capes de MgO sobre els substrats de safir. Per altra banda, a mode de caracterització morfològica, amb el microscopi electrònic d'escombratge SEM Hitachi S-4800 s'han adquirit imatges de la secció transversal i de la vista superior de les mostres.

5.1.2.2 Resultats i discussió

Com pot observar-se en la Figura 5.3 on es presenta un exemple representatiu dels creixements de MgO, tenim una morfologia en forma de capa compacta d'uns 90 nm d'espessor. Aquesta morfologia homogènia sembla que presenta un creixement columnar que dota d'una certa rugositat la superfície de la capa. Per altra banda, els patrons de

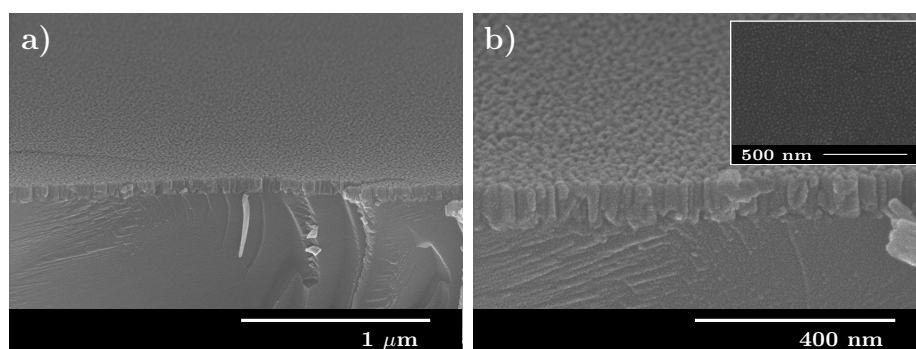


Figura 5.3: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de MgO crescudes mitjançant MOCVD: **a)** Vista general i **b)** Detall del gruix.

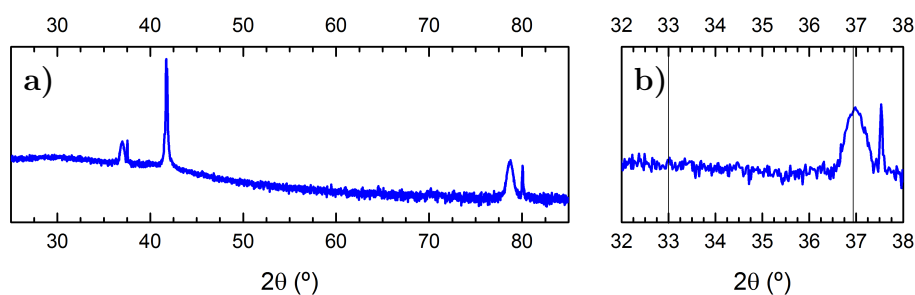


Figura 5.4: Patró de difracció de raigs X per a les capes de MgO crescudes per MOCVD. **a)** Patró de difracció de raigs X $2\theta - \theta$ i **b)** detall de la regió d'interès.

difracció de raigs X que podem trobar en la Figura 5.4, ens mostren una orientació de les capes clarament definida en la direcció [111]. Així, a banda del pic de la difracció (0006) del safir en $2\theta = 41,685^\circ$ i dels corresponents pics deguts a la radiació Cu K β en $2\theta = 37,51^\circ$ i $2\theta = 80,03^\circ$ només trobem dos pics que corresponen a les difraccions (111) i (222) del MgO respectivament ($2\theta = 36,937^\circ$ i $2\theta = 78,630^\circ$ [46]).

Així, a partir de les experiències de síntesi dels òxids binaris, s'ha abordat el creixement de la fase rica en magnesi de l'aliatge ternari com es mostra en le següents seccions.

5.2 Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

En aquesta secció es descriuen les experiències realitzades per a l'anàlisi de l'efecte de la concentració de precursors metal·lorgànics sobre les característiques morfològiques i estructurals de les mostres de MgCdO [187]. Concretament, per mirar d'extendre el treball realitzat fins ara sobre el creixement de capes d'aquest material i partint de les condicions de creixement del MgO exposades en la secció anterior, s'ha tractat de sintetitzar la fase del compost rica en Mg afegint-hi progressivament un flux de DMCD. Cal recordar que al llarg d'aquest treball ens referim a la fase de l'aliatge rica en Cd com a Cd_{1-x}Mg_xO, i a la rica en Mg com a Mg_{1-x}Cd_xO mentre que amb MgCdO, o CdMgO, estem fent una referència genèrica al compost.

5.2.1 Procediment experimental

S'han depositat capes de MgCdO amb diferents concentracions nominals del precursor de cadmi en la fase gasosa sobre substrats de safir C fent una sèrie de creixements de 60 *min* de durada. El di-metil cadmi (DMCd) i el bis(metil-ciclopentadienil) magnesi ((MCp)₂Mg) han estat utilitzats com a precursors de cadmi i magnesi respectivament, mentre que el O₂ s'ha utilitzat com a precursor d'oxigen i l'heli (He) com a gas d'arrossegament. Les condicions dels fluxos de creixement les podem trobar en la Taula 5.5, on podem observar que el flux total dintre de la cambra de reacció ha estat de 5,51 *slm* d'heli i de

Paràmetre	Valor
Precursors MO	DMCd (MCp) ₂ Mg
Precursor oxigen	O ₂
Fluxos	Gas portador: He (2900 <i>sccm</i>)
	Sweep: He (2175 <i>sccm</i>)
	Oxigen: O ₂ (1291 <i>sccm</i>)
	Portador oxigen: He (435 <i>sccm</i>)
Pressió reactor	30 <i>torr</i>
Ràtio Precursors MO	Variable
Temp. substrats	500 °C
Temps creixement	60 <i>min</i>
Substrats	Safir C

Taula 5.5: Paràmetres de creixement de les capes de MgCdO mitjançant MOCVD: Estudi de la concentració de precursors MO.

Capítol 5. El MgCdO per MOCVD

1,29 *slm* de O₂. D'altra banda, els substrats de safir C han estat carregats en el reactor sense cap pretractament químic o de temperatura. A més, la pressió es va reduir fins els 30 *torr* abans de començar el depòsit i la temperatura de creixement es va fixar a 500 °C.

Flux He línia Cd (<i>sccm</i>)	Pressió línia Cd (<i>torr</i>)	Flux DMCd ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
4,35	650	3,099
7,25	650	5,165
15,96	600	12,392

Taula 5.6: Condicions de treball en la línia del DMCd.

Flux He línia Mg (<i>sccm</i>)	Pressió línia Mg (<i>torr</i>)	Flux (MCp) ₂ Mg ($\mu\text{mol}/\text{min}$)
725	300	60,105
580	300	48,084

Taula 5.7: Condicions de treball en la línia del (MCp)₂Mg.

Flux DMCd ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	Flux (MCp) ₂ Mg ($\mu\text{mol}/\text{min}$)	Ràtio de Cd (%)
3,099	60,105	4,9
5,165	48,084	9,7
12,392	48,084	20,4

Taula 5.8: Ràtio de precursors metal·lorgànics.

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

Per a obtindre diferents ràtios $Cd/(Cd+Mg)$ dels precursors en fase gasosa, s'han variat les pressions parcials d'ambdós precursors metal·lorgànics, el DMCd i el $(MCp)_2Mg$, ajustant tant el flux d'heli que fem passar per l'interior dels respectius borbolladors com la pressió en el seu interior. Com s'ha detallat en el Capítol 2 ajustant aquests paràmetres i la temperatura dels borbolladors i emprant les Equacions 2.6, 2.8 i 2.9, podem determinar amb precisió la quantitat de material que estem introduint en el reactor. Així, per a unes temperatures fixes d'1°C i de 39 °C per als borbolladors de DMCd i $(MCp)_2Mg$ respectivament, s'han estudiat tres concentracions diferents del precursor de cadmi en la fase gasosa (4,9; 9,7 i 20,4 % at.). Les condicions de treball de les línies dels MO estan detallades en les Taules 5.6, 5.7 i 5.8. Cal notar que els fluxos d'heli en l'interior dels borbolladors ja han estat considerats dintre del flux de gas portador de la Taula 5.5.

5.2.2 Resultats i discussió

5.2.2.1 Característiques estructurals

L'estudi de les propietats estructurals de les capes de MgCdO crescudes sobre substrats de safir C ha estat basat en l'anàlisi mitjançant difracció de raigs X emprant el difractòmetre de Bruker. Així, a partir dels difractogrames $2\theta - \theta$ s'ha determinat l'orientació preferencial de les capes, el seu paràmetre de xarxa i paràmetres com la longitud de coherència dels cristalls o la microdeformació de la xarxa o *microstrain*.

En la Figura 5.5 podem observar els patrons de difracció de les diferents mostres que es van fer en el rang de 2θ des de 25° fins 85° . Així, per a les mostres amb una concentració atòmica del precursor de cadmi del 4,9%, a més del pic de difracció (0006) del substrat de safir en l'angle $2\theta = 41,685^\circ$ [98], s'han observat pics propers als angles $2\theta = 36,937^\circ$ i $2\theta = 78,630^\circ$ que corresponen a les difraccions (111) i (222) del MgO respectivament [46] indicant-nos, per tant, l'existència d'una fase rica en magnesi $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Tanmateix, en les mostres amb una concentració més elevada del precursor de cadmi, apareixen també pics de difracció en angles 2θ propers a 33° i 69° . Aquest fet ens indica l'aparició de la fase rica en cadmi $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (Els pics de les difraccions (111) i (222) del CdO es troben en $2\theta = 33,002^\circ$ i $2\theta = 69,290^\circ$ respectivament [33]). A més, per a la mostra amb una concentració atòmica de precursor de cadmi del 20,4%, la més elevada de les estudiades, també apareixen alguns pics menuts en els angles $2\theta = 38,40^\circ$, $2\theta = 55,40^\circ$ i $2\theta = 66,06^\circ$, que poden atribuir-se, respectivament, a les difraccions (200), (220) i (311) d'una fase d'òxid de cadmi amb una proporció reduïda de magnesi CdO:Mg. Els pics menuts i estrets que s'observen en $2\theta = 37,51^\circ$ i $2\theta = 80,03^\circ$ corresponen a les difraccions del safir degudes a la radiació Cu K β . Amb aquestes dades, per tant, podem afirmar que existeix una orientació preferencial en la direcció [111] independentment de la ràtio de precursors metal·lòrgànics en tot el rang estudiat.

Per altra banda, analitzant els patrons de XRD podem seguir l'efecte de la concentració del precursor de Cd en l'estructura de les mostres. Com s'observa en la Figura 5.5b, quan incrementem la concentració de Cd en la fase gasosa, observem una incorporació progressiva dels ions de cadmi Cd^{2+} dintre de l'estructura del MgO. Aquesta incorporació

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

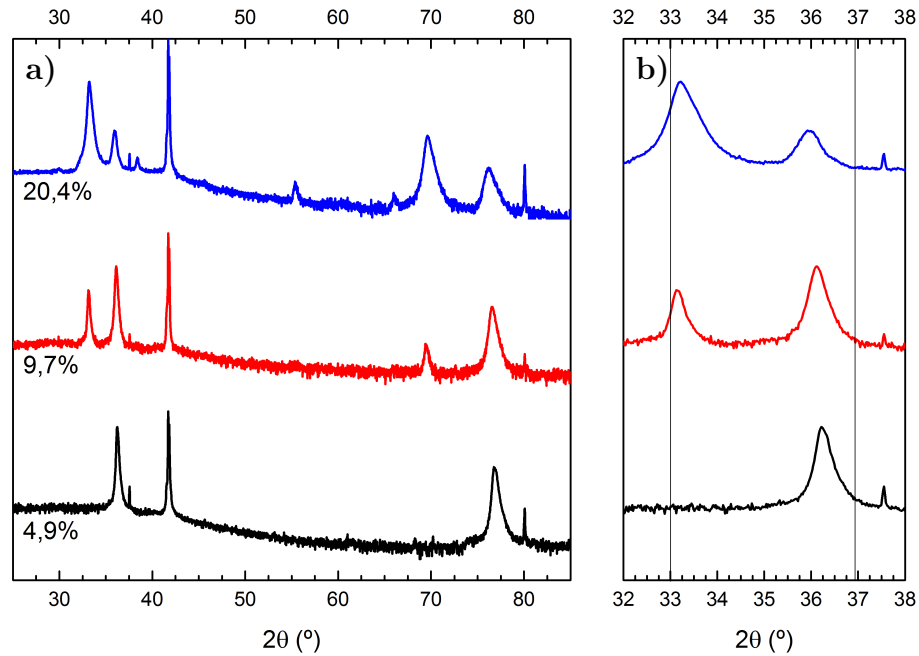


Figura 5.5: Patrons de difracció de raigs X per a les capes de MgCdO amb diferents ràtios de precursors metal·lorgànics: 4,9; 9,7 i 20,4% de concentració atòmica de Cd. **a)** Patró de difracció de raigs X $2\theta - \theta$ i **b)** detall de la regió d'interès.

Difracció		$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	
		(111)	(222)	(111)	(222)
% Cd	20,4	33,2369°	69,6832°	35,9586°	76,2528°
	9,7	33,1569°	69,5075°	36,1265°	76,6003°
	4,9	-	-	36,2399°	76,8545°

Taula 5.9: Posició dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.5. Ajust a la funció Lorentziana.

progressiva de Cd es dedueix del desplaçament dels pics de difracció des de la posició de la difracció (111) del MgO cap a la posició de la difracció (111) del CdO. A més, l'augment de la concentració del precursor de cadmi en la fase gasosa provoca l'aparició de dues fases de l'aliatge, la fase amb alta concentració de Mg i la fase amb alta concentració de Cd, ambdues amb orientació preferencial en la direcció [111]. El mateix comportament pot observar-se en els pics corresponents a les difraccions (222). Informació més detallada sobre la posició dels diferents pics de difracció es pot trobar en la Taula 5.9 on estan reflectits els resultats de l'ajust dels pics a una funció Lorentziana.

Si centrem la nostra atenció en el compost $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ present a totes les mostres, a partir del desplaçament dels pics de difracció de raigs X podem calcular el seu paràmetre de xarxa. Així, a partir de les equacions de la llei de Bragg i de la relació entre les distàncies interplanàries i el paràmetre de xarxa per a l'estructura cúbica (Equacions 3.5 i 3.3), podem ajustar les dades dels pics (111) i (222) a la funció lineal de l'Equació 3.8 i estimar el paràmetre de xarxa del compost a partir del pendent de la recta. Els resultats d'aquesta anàlisi es mostren en la Figura 5.6 on podem observar un augment del paràmetre de xarxa quan s'incrementa la concentració nominal del precursor de Cd en la fase gasosa.

Per altra banda, pel que fa al compost $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ és lògic pensar que com més quantitat de precursor de cadmi introduïm durant el procés de creixement, més pròxim estarà aquest compost a les característiques estructurals del CdO pur. Tanmateix, atenent a la variació del paràmetre de xarxa, podria semblar que ocorre el fenomen invers. Així, per a les mostres amb una concentració nominal del

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

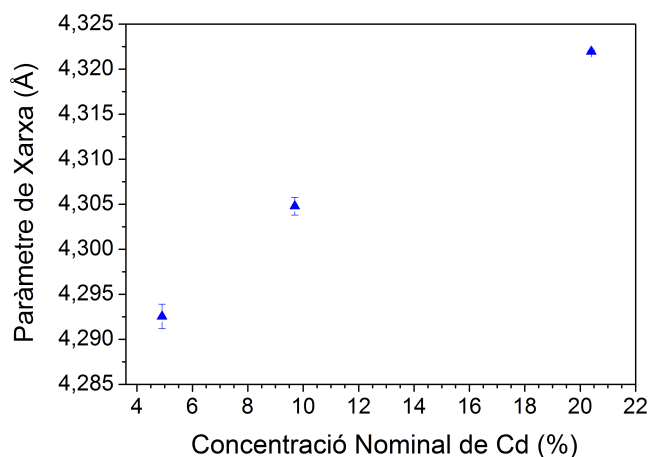


Figura 5.6: Paràmetre de xarxa de les capes de MgCdO en funció de la concentració nominal del precursor de cadmi.

9,7% s'ha determinat que el paràmetre de xarxa del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ és $a_{9,7\%} = 4,6799 \text{ \AA}$, mentre que per a les mostres amb un 20,4% el seu valor és $a_{20,4\%} = 4,6694 \text{ \AA}$. Cal notar l'aparició de la fase molt pròxima al CdO (CdO:Mg) en les mostres amb una concentració del 20,4% de precursor de cadmi. La incorporació d'àtoms de Cd a aquesta fase addicional pot significar una reducció en la incorporació de Cd al compost $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Per aquest motiu observem un paràmetre de xarxa més pròxim al del CdO ($a_{\text{CdO}} = 4,6953 \text{ \AA}$) en les mostres amb un 9,7% que en les mostres amb un 20,4% de precursor de Cd i, per tant, un compost amb menys contingut en Cd.

Els difractograms $2\theta - \theta$, a més de proporcionar-nos informació sobre el paràmetre de xarxa de l'estructura cristal·lina a partir de la posició dels diferents pics de difracció, també ens donen informació sobre altres característiques dels cristalls a partir de l'amplada dels pics

Difracció		Cd _{1-x} Mg _x O		Mg _{1-x} Cd _x O	
		(111)	(222)	(111)	(222)
% Cd	4,9	-	-	0,1282°	0,4039°
	9,7	0,1627°	0,4271°	0,1865°	0,5917°
	20,4	0,2906°	0,6924°	0,3754°	1,0381°

Taula 5.10: Amplada dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.5 ajustats a la funció Lorentziana. L'amplada dels pics ha estat corregida per eliminar la contribució de l'aparell de mesura conforme es descriu en el Capítol 3.

de difracció. Com s'ha detallat en el Capítol 3, mitjançant el mètode de Williamson-Hall a partir de la posició i amplada dels pics de difracció podem determinar quina és la contribució a l'eixamplament dels pics de la longitud finita dels monocristalls o longitud de coherència vertical (L_V) i de la microdeformació de la xarxa o *microstrain* (ϵ).

Ajustant a l'Equació 3.15 les dades de la posició dels pics de difracció (Taula 5.9) i de la seua amplada (Taula 5.10) s'ha trobat que la contribució de la mida dels monocristalls a l'eixamplament dels pics és negligible. És a dir, en tots els casos estudiats estem davant del cas particular representat en la Figura 3.10b on l'ordenada en l'origen és molt pròxima a zero. Matemàticament aquest fet ens dona com a resultat longituds de coherència vertical L_V excessivament grans en uns casos i amb valors negatius (i mòduls excessivament grans) en altres. Estem davant, per tant, de monocristalls suficientment grans per a que la seua mida no afecte a l'eixamplament dels pics de difracció.

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

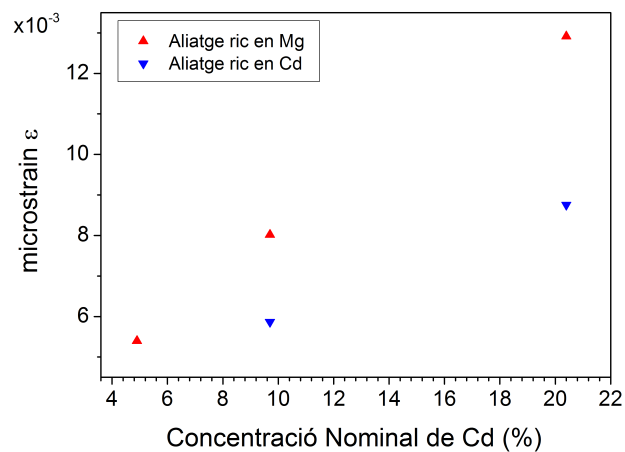


Figura 5.7: *Microstrain* de les fases de MgCdO en funció de la concentració nominal del precursor de cadmi.

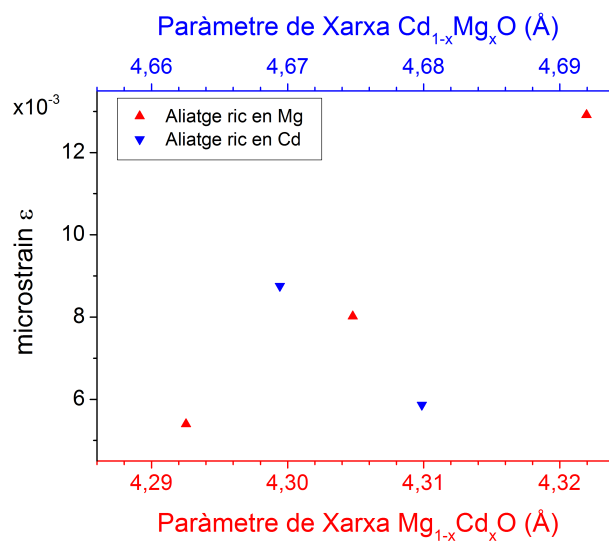


Figura 5.8: *Microstrain* de les fases de MgCdO en funció del seu paràmetre de xarxa.

Pel que fa a les microdeformacions de la xarxa o *microstrain*, els resultats obtinguts pel mètode de Williamson-Hall estan reflectits en les Figures 5.7 i 5.8. En primer lloc, en la Figura 5.7 es pot observar que per a la fase rica en magnesi $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ tenim un augment progressiu d'aquest paràmetre amb la concentració nominal del precursor de cadmi i, per tant, també amb el paràmetre de xarxa de l'aliatge (Figura 5.8). Aquest fet constata que la incorporació d'àtoms de Cd a la xarxa del MgO produeix un empobriment de la qualitat estructural de la mateixa. Per altra banda, pel que fa a la fase amb alt contingut en cadmi $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, també observem un augment del *microstrain* amb la concentració nominal del DMCD (Figura 5.7). Aquest augment es correspon, però, amb un augment de la proporció d'àtoms de Mg a la xarxa del CdO com indica el desplaçament dels pics dels patrons de difracció de raigs X i per tant del paràmetre de xarxa (Figura 5.8). És a dir, en ambdós casos es constata que quan s'incrementa la quantitat d'àtoms de l'element minoritari en la xarxa que l'acull, es produeix un augment de la microdeformació d'aquesta xarxa.

5.2.2.2 Característiques morfològiques

A més de les propietats estructurals de les capes de MgCdO, la seua morfologia també ha estat estudiada mitjançant la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM). En aquest sentit, per a determinar completament la morfologia de les mostres, s'han adquirit imatges tant de la secció transversal com de la superfície d'aquestes. En la Figura 5.9 es mostra la dependència que té la morfologia de les capes amb la concentració del precursor de cadmi. Així, en les imatges **a.1**, **b.1** i **c.1** trobem una visió global de les mostres mentre que en les imatges

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

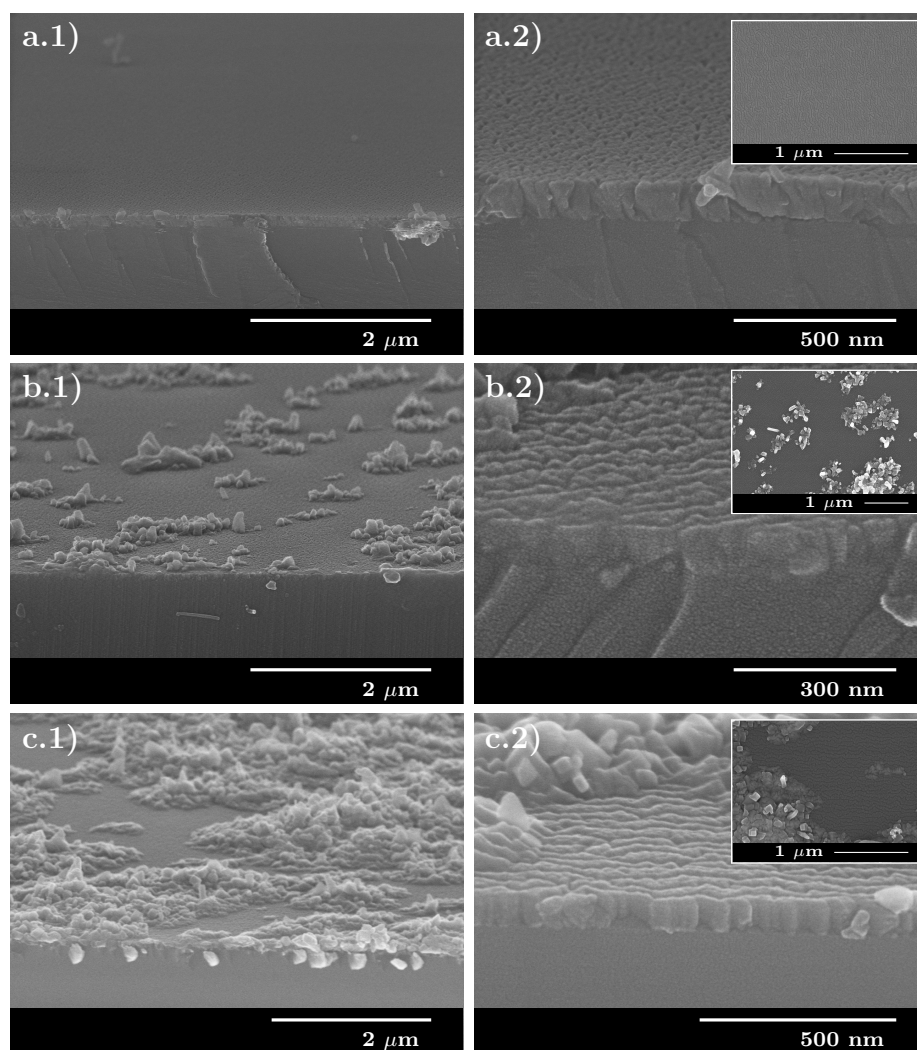


Figura 5.9: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de MgCdO amb concentracions nominals de precursor de cadmi de **a)** 4,9%, **b)** 9,7% i **c)** 20,4%.

a.2, b.2 i c.2 tenim el detall del gruix i de la superfície d'aquestes. Per a la concentració més baixa del precursor de Cd, és a dir per al 4,9%, obtenim una capa compacta i homogènia de material d'un gruix d'uns 120 nm (Figures 5.9a). En canvi, per a la concentració de 9,7% del precursor de cadmi en la fase gasosa (Figures 5.9b), continuem tenint una capa compacta, en aquest cas d'uns 90 nm, però també observem la presència d'algunes estructures sense una forma definida. Finalment, per a una concentració del precursor de Cd del 20,4% (Figures 5.9c), la més alta que s'ha estudiat en aquest treball, la presència d'aquestes estructures sense forma definida s'ha incrementat sensiblement cobrint la major part de la superfície de la mostra. En aquest cas, el gruix de la capa compacta és d'uns 90 nm.

Com es pot observar, la morfologia de les mostres varia progressivament conforme es va introduint més quantitat de precursor de cadmi en els processos de creixement. Així, es passa d'una capa compacta i homogènia en els creixements amb menys concentració, a capes que co-existeixen amb una sèrie d'estructures sense forma definida i que estan repartides per tota la mostra en els creixements amb elevades concentracions del precursor de cadmi. La natura i composició d'aquestes dues morfologies s'analitza i discuteix en el següent apartat.

5.2.2.3 Microanàlisi

Amb l'objectiu de determinar la composició de les mostres de l'al·liatge ternari, i més concretament de cadascuna de les configuracions morfològiques observades amb la SEM, s'ha realitzat una microanàlisi mitjançant EDX utilitzant l'equip del microscopi electrònic d'escom-

5.2. Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

bratge Hitachi S-4800. Així, per una banda s'ha fet un mapatge del Cd i Mg en les mostres per determinar on es localitza cadascun dels elements i, per altra, s'ha quantificat la presència relativa d'aquests sobre la capa compacta, amb l'objectiu de determinar com afecta la ràtio de precursors en fase gasosa a la composició de les mostres obtingudes.

Un exemple del mapatge dut a terme mitjançant EDX el trobem en la Figura 5.10 on es mostra el resultat per a les mostres amb una concentració nominal del precursor de Cd de 9,7%. En la Figura 5.10b podem observar com les estructures sense una forma definida que es veuen en la imatge de SEM de la Figura 5.10a tenen un elevat contingut en Cd, mentre que per altra banda, la capa compacta està formada principalment per àtoms de Mg. Així, podem relacionar directament aquest fet amb les dues fases observades en la difracció de raigs X. Per una banda, en les mostres amb presència d'aquestes estructures trobem

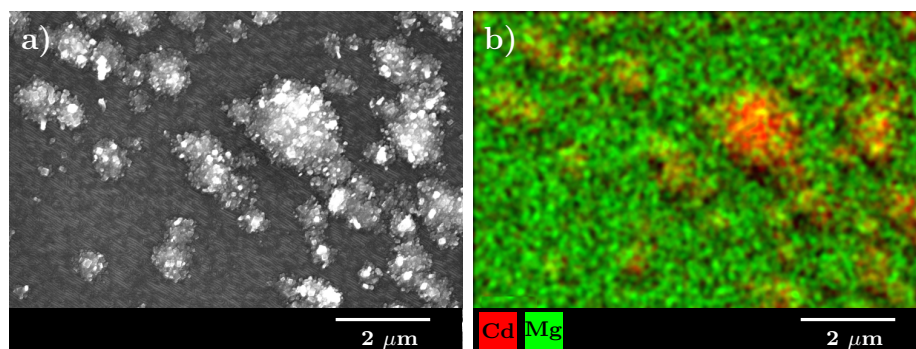


Figura 5.10: Microanàlisi mitjançant EDX de les capes de MgCdO. **a)** Imatge SEM de la mostra de 9,7% de concentració nominal de Cd i 500 °C de temperatura de creixement, on s'observa la capa compacta i les estructures sense forma definida. **b)** Microanàlisi corresponent on estan representats els àtoms de Mg en verd i els àtoms de Cd en roig.

els pics de difracció corresponents a les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, i per altra, en els patrons de difracció de les mostres on només trobem la capa compacta, observem únicament els pics corresponents a la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. És a dir, podem relacionar unívocament la capa compacta amb la fase amb un elevat contingut de Mg i les estructures sense forma definida amb la fase rica en Cd.

Per altra banda, centrant-nos en la capa compacta, hem realitzat mesures quantitatives de la presència relativa d'àtoms de Cd i Mg focalitzant l'eina de mesura en aquelles zones on no tenim presència de les estructures amb elevat contingut de Cd. Aquesta anàlisi no s'ha pogut fer per a les estructures de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ sense forma definida perquè a l'hora de fer la mesura sobre aquestes, els resultats sempre estan alterats per la presència de la capa compacta de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

En primer lloc, en la Figura 5.11a trobem com varia la composició de les capes en funció de la concentració nominal de precursors. Com es pot observar, s'ha aconseguit incorporar un 15,03% de concentració at. de Cd a la xarxa del MgO, a més la quantitat d'àtoms de Cd incorporat a les capes, sota les condicions estudiades, és proporcionalment major quan la concentració nominal del precursor de Cd és més reduïda. Per altra banda, també podem relacionar la quantitat de Cd mesurat en les capes amb el desplaçament dels pics en els patrons de difracció de raigs X. Així en la Figura 5.11b, on tenim representats els paràmetres de xarxa, calculats a partir dels patrons de XRD, front a la concentració mesurada de Cd mitjançant EDX, observem com el desplaçament dels pics es correspon amb la incorporació de Cd a les capes. Malgrat tot, com veiem en la gràfica, mitjançant la llei de Vegard estem sobreestimant la concentració de Cd en les capes per a aquest compost

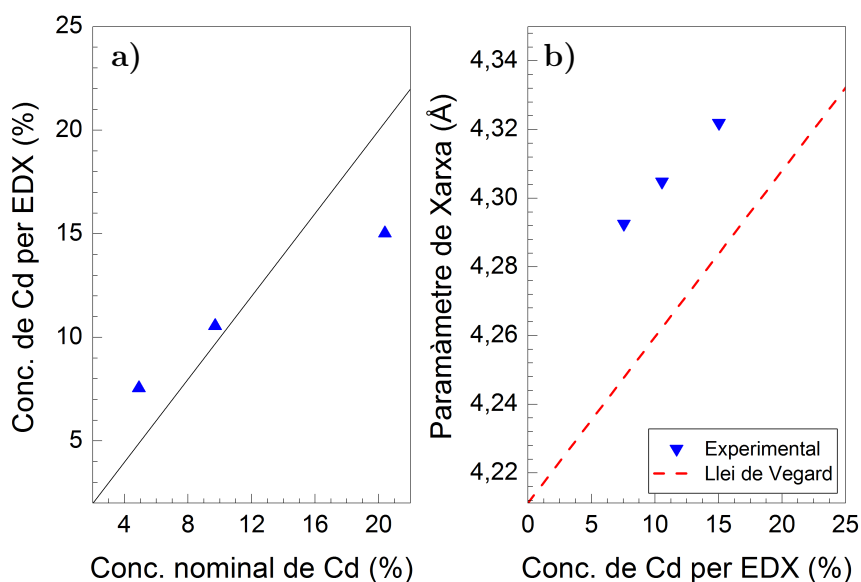


Figura 5.11: Concentracions de Cd de la capa compacta de les mostres: **a)** Concentració determinada mitjançant EDX en funció de la concentració nominal del precursor de cadmi. La línia continua representa la recta de pendent unitat. **b)** Paràmetre de xarxa en funció de la concentració determinada mitjançant EDX.

ternari. És a dir, si a partir del paràmetre de xarxa determinat per XRD apliquem la llei de Vegard per estimar la concentració de cadmi, obtindrem una concentració major que la determinada mitjançant EDX.

Finalment, en la Figura 5.12 podem observar com augmenta la microdeformació de la xarxa de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ quan aquesta incorpora més àtoms de Cd, constatant així que la qualitat cristal·lina de la xarxa es veu afectada per la presència d'àtoms aliens a l'estructura.

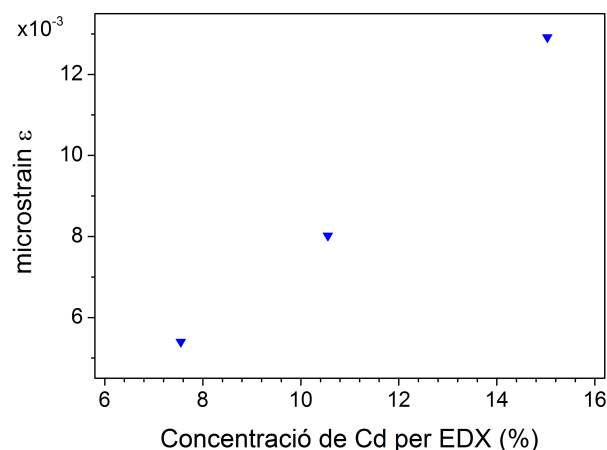


Figura 5.12: *Microstrain* de les capes de MgCdO en funció de la concentració at. de cadmi mesurada per EDX.

Havent obtingut per primera vegada l'aliatge MgCdO mitjançant la tècnica MOCVD i sintetitzat mostres de la fase rica en magnesi d'aquest compost, s'han abordat diversos estudis per conèixer millor el creixement d'aquest aliatge com s'analitza en els següents apartats.

5.3 Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

En la secció anterior s'ha descrit l'estudi dut a terme per determinar com afecta la concentració relativa de precursors MO a l'estructura, composició i morfologia de les capes de l'aliatge MgCdO. Tot i haver aconseguit capes de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ amb un 15,03% at. de Cd, i estendre per tant els treballs sobre la síntesi d'aquest material, la coexistència

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

de dues fases, $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, quan incrementem la concentració del precursor de Cd ens obri un nou objecte d'estudi en el que hem centrat el treball detallat en aquesta secció.

D'aquesta manera, per aprofundir en el coneixement de la solubilitat dels àtoms de Cd en l'estructura del MgO i tenint en compte la gran diferència entre les temperatures òptimes de creixement dels compostos binaris de l'aliatge, és a dir del CdO i del MgO, hem estudiat la influència d'aquest paràmetre de creixement, per a una ràtio fixa de precursors MO, sobre la morfologia, composició i estructura de les capes de l'aliatge.

5.3.1 Procediment experimental

Les capes de MgCdO s'han crescut a diferents temperatures emprant el procediment descrit en la Secció 5.2.1. Així, sobre substrats de safir C i utilitzant els precursors metal·lorgànics de cadmi (DMCd) i magnesi ($(\text{MCp})_2\text{Mg}$), el O_2 com a oxidant i el He com a gas d'arrossegament, s'han fet creixements de 60 *min* amb el sistema MOCVD de MR Semicon en configuració *Vent-Run* descrit en el Capítol 2. Els substrats no han estat sotmesos prèviament a cap tractament químic o de temperatura. La pressió en el reactor es va establir a 30 *torr*, mentre que la ràtio de precursors metal·lorgànics es va fixar a 9,7% de concentració atòmica del precursor de Cd utilitzant els fluxos reflectits en la Taula 5.8. Finalment, la temperatura de creixement s'ha variat entre els 350 °C i els 600 °C per estudiar com afecta aquest paràmetre a la morfologia, composició i estructura de les capes. En la Taula 5.11 estan reflectits els paràmetres de creixement utilitzats en aquest estudi.

Capítol 5. El MgCdO per MOCVD

Paràmetre	Valor
Precursors MO	DMCd (MCp) ₂ Mg
Precursor oxigen	O ₂
Fluxos	Gas portador: He (2900 <i>sccm</i>)
	Sweep: He (2175 <i>sccm</i>)
	Oxigen: O ₂ (1291 <i>sccm</i>)
	Portador oxigen: He (435 <i>sccm</i>)
Pressió reactor	30 <i>torr</i>
Ràtio Precursors MO	9,7% de Cd
Temp. substrats	350 °C - 600 °C
Temps creixement	60 <i>min</i>
Substrats	Safir C

Taula 5.11: Paràmetres de creixement de les capes de MgCdO mitjançant MOCVD: Estudi de la temperatura de creixement.

5.3.2 Resultats i discussió

5.3.2.1 Característiques estructurals

L'anàlisi estructural de les mostres s'ha basat en la difracció de raigs X i en la determinació del paràmetre de xarxa de l'estructura de l'aliatge ternari. Per a tal efecte, es van mesurar els patrons de difracció $2\theta - \theta$ amb els que a partir de la posició dels pics de difracció i utilitzant el mètode descrit en el Capítol 3 es va calcular el paràmetre de xarxa de les diferents mostres. Així, de la mateixa manera que en

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

l'estudi en concentracions, a partir dels patrons de XRD s'ha observat una orientació preferencial en la direcció [111] per a les capes crescudes sobre els substrats de safir C independentment de la temperatura per a tot el rang estudiat.

Els difractogrames de raigs X s'han realitzat en el rang de 2θ des de 25° fins 85° per poder determinar els possibles pics de difracció. Així, a part dels pics corresponents als substrats de safir C, ja descrits en la Secció 5.2.2, també s'han observat pics corresponents a les difraccions (111) i (222) del compost ternari. L'absència de qualsevol altre pic de difracció suggereix una orientació preferencial molt definida en la direcció [111]. Aquesta anàlisi estructural s'ha focalitzat, per tant, en els pics propers a $2\theta \sim 37^\circ$ i $2\theta \sim 78^\circ$, valors pròxims a les difraccions (111) i (222) del MgO respectivament [46], i en els pics propers a $2\theta \sim 33^\circ$ i $2\theta \sim 69^\circ$, corresponents a les respectives difraccions del CdO [33].

Com pot observar-se en la Figura 5.13, en funció de la temperatura de creixement i, recordem-ho, per a una ràtio de precursors fixa, podem delimitar tres regions diferents. En primer lloc, per a temperatures a partir dels 550°C només hi ha la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, en la regió de temperatures entre 450°C i 500°C tenim dues fases diferents, la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, ambdues amb orientació preferencial en la direcció [111], i finalment, a temperatures fins a 400°C tornem a tindre una fase única però en aquest cas es tracta de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. És a dir, quan reduïm la temperatura de creixement des d'una temperatura pròxima a la necessària per créixer MgO (temperatura superior als 550°C [44, 45]) cap a una temperatura que s'ajusta millor a les condicions ambientals necessàries per al creixement

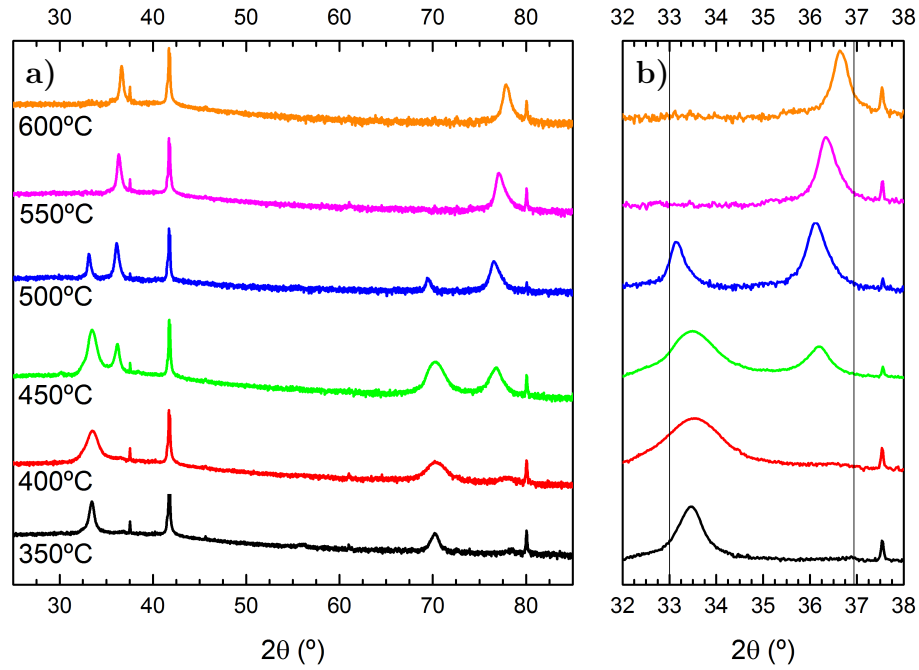


Figura 5.13: Patrons de difracció de raigs X per a les capes de MgCdO amb diferents temperatures de creixement. **a)** Patró de difracció de raigs X $2\theta - \theta$ i **b)** detall de la regió d'interès.

Difracció		$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	
		(111)	(222)	(111)	(222)
Temp. Creix. ($^{\circ}\text{C}$)	600	-	-	36,6518 $^{\circ}$	77,8807 $^{\circ}$
	550	-	-	36,3497 $^{\circ}$	77,1208 $^{\circ}$
	500	33,1569 $^{\circ}$	69,5075 $^{\circ}$	36,1265 $^{\circ}$	76,6003 $^{\circ}$
	450	33,4985 $^{\circ}$	70,2850 $^{\circ}$	36,1908 $^{\circ}$	76,7710 $^{\circ}$
	400	33,5309 $^{\circ}$	70,3216 $^{\circ}$	-	-
	350	33,4605 $^{\circ}$	70,2295 $^{\circ}$	-	-

Taula 5.12: Posició dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.13. Ajust a la funció Lorentziana

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

de CdO (com hem vist en la Secció 5.1.1 la temperatura adequada per al creixement de capes de CdO utilitzant la tècnica MOCVD està al voltant dels 360 °C [183,188]) obtenim diferents fases de l'aliatge mantenint constant l'orientació cristal·logràfica (111) del compost.

En la Figura 5.14 tenim representats en funció de la temperatura de creixement els paràmetres de xarxa calculats per a les dues fases del compost ternari a partir de les dades de la Taula 5.12. Si centrem la nostra atenció en la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ del compost podem observar que com més es redueix la temperatura de creixement, més ions de cadmi (Cd^{2+}) s'incorporen en l'estructura de l'òxid de magnesi. Aquesta incorporació progressiva de cadmi es dedueix del desplaçament del pic de difracció des de la posició de la difracció (111) del MgO ($2\theta = 36,937^\circ$ [46]) cap a la posició de la difracció (111) del CdO ($2\theta = 33,002^\circ$ [33]) i, per tant, en la variació del paràmetre de xarxa des del del MgO ($a_{\text{MgO}} = 4,2112 \text{ \AA}$ [46]) cap al del CdO ($a_{\text{CdO}} = 4,6953 \text{ \AA}$ [33]). Aquest comportament podria atribuir-se a la progressiva evaporació dels àtoms de Cd a altes temperatures observada en la Secció 5.1.1 [183]. Malgrat tot, en els creixements a 450 °C, degut a la presència de la fase rica en cadmi, la incorporació d'àtoms de Cd a l'estructura del MgO no és tan elevada com en les mostres depositades a temperatures de creixement més altes. Aquest fet apunta a l'existència d'un procés en el que hi ha una competició entre ambdues fases per incorporar més material. És a dir, quan la temperatura de creixement és suficientment baixa, es generen unes condicions de creixement energèticament més favorables per a la incorporació del Cd a la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ que per a la incorporació a la fase rica en Mg.

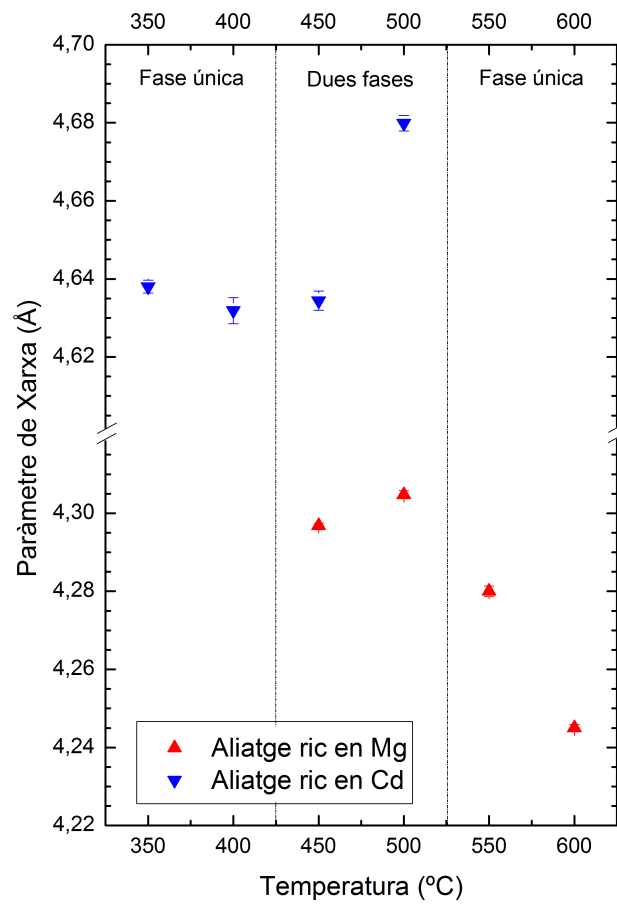


Figura 5.14: Paràmetres de xarxa de les dues fases del MgCdO en funció de la temperatura de creixement.

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

Un comportament similar també pot ser observat en la fase rica en cadmi, on la incorporació de magnesi s'incrementa quan augmenta la temperatura de creixement, però quan aquesta és de 450 °C i 500 °C la presència de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ redueix la incorporació de més àtoms de Mg a l'estructura del CdO. Aquest fet es reflecteix en un menor desplaçament dels pics de difracció que a temperatures més baixes, per tant el paràmetre de xarxa del compost està més proper al paràmetre de xarxa del CdO. Tot això ens mostra com d'importants són els paràmetres de creixement per a la síntesi d'aliatges ternaris quan les condicions de creixement dels compostos binaris de l'aliatge són tan diferents.

Per completar l'anàlisi estructural, com hem vist més amunt, a partir de l'amplada dels pics de difracció dels difractograms $2\theta - \theta$

		$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	
Difracció		(111)	(222)	(111)	(222)
Temp. Creix. (°C)	600	-	-	0,1338°	0,4094°
	550	-	-	0,1494°	0,4400°
	500	0,1627°	0,4271°	0,1865°	0,5917°
	450	0,4915°	1,2700°	0,2462°	0,8501°
	400	0,6739°	1,6090°	-	-
	350	0,2469°	0,6072°	-	-

Taula 5.13: Amplada dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.13 ajustats a la funció Lorentziana. L'amplada dels pics ha estat corregida per eliminar la contribució de l'aparell de mesura conforme es descriu en el Capítol 3.

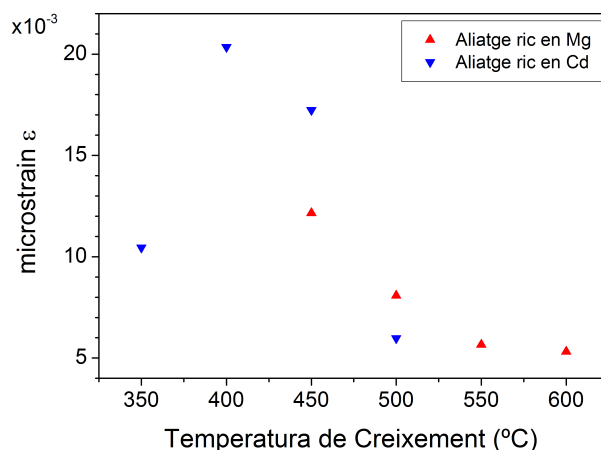


Figura 5.15: *Microstrain* de les capes de MgCdO en funció de la temperatura de creixement.

(Taula 5.13), mitjançant el mètode de Williamson-Hall podem estimar paràmetres com la longitud de coherència vertical L_V i la microdeformació de la xarxa ϵ .

Talment com en el cas de l'estudi en funció de la concentració de precursors, per a totes les mostres estudiades trobem que els monocristalls són suficientment grans per a que la seua mida no contribuísca a l'eixamplament dels pics de difracció. És a dir, estem en el cas particular en que l'ordenada en l'origen de l'ajust de les dades a l'Equació 3.15 està molt propera a zero (Figura 3.10b). En canvi, per a la microdeformació de la xarxa o *microstrain* sí que observem una variació en les diferents mostres estudiades.

En la Figura 5.15 pot observar-se com varia el *microstrain* de les dues fases del compost ternari, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, en funció de

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

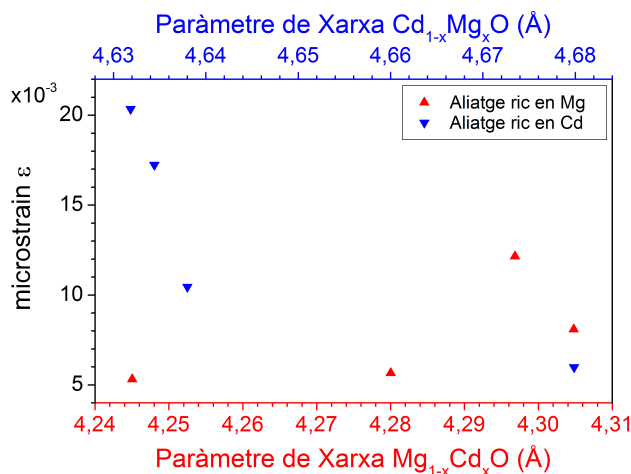


Figura 5.16: *Microstrain* de les fases de MgCdO en funció del seu paràmetre de xarxa.

la temperatura de creixement. Per una banda, tenim el compost ric en Mg on observem com la microdeformació de la xarxa va augmentant quan es redueix la temperatura de creixement en el que sembla una relació directa amb aquest paràmetre. Per altra banda, però, tenim la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ on la relació entre la temperatura de creixement de les mostres i el *microstrain* no és tan evident. El que sembla un comportament aleatori amb la temperatura de creixement (Figura 5.15), no ho és quan representem les dades del *microstrain* en funció del paràmetre de xarxa del compost. Així, com podem observar en la Figura 5.16, tenim un augment gradual de la microdeformació de la xarxa quan el paràmetre de xarxa s'allunya dels valors pròxims al paràmetre de xarxa dels compostos binaris. Cal mencionar que la coexistència de les dues fases i la seua interacció fa que no es pugui afirmar que el comportament observat siga necessàriament el de l'aliatge aïllat.

5.3.2.2 Microanàlisi

A més de les mesures estructurals emprant la difracció de raigs X, també s'ha dut a terme una anàlisi mitjançant l'espectroscòpia de raigs X d'energia dispersiva (EDX) amb el propòsit de determinar la quantitat de Cd i Mg incorporat a les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ respectivament. D'aquesta manera, focalitzant l'eina de mesura en les diferents regions que s'observen amb el SEM, i que estan descrites en els paràgrafs següents, s'ha mesurat la concentració atòmica de les diferents fases de l'aliatge. En la Figura 5.17 es mostra la relació entre el paràmetre de xarxa i la concentració atòmica de cadmi en les mostres. Per representar la línia recta que representa la llei de Vegard els valors de 4,2112 Å i 4,6953 Å s'han pres com els paràmetres de xarxa del MgO

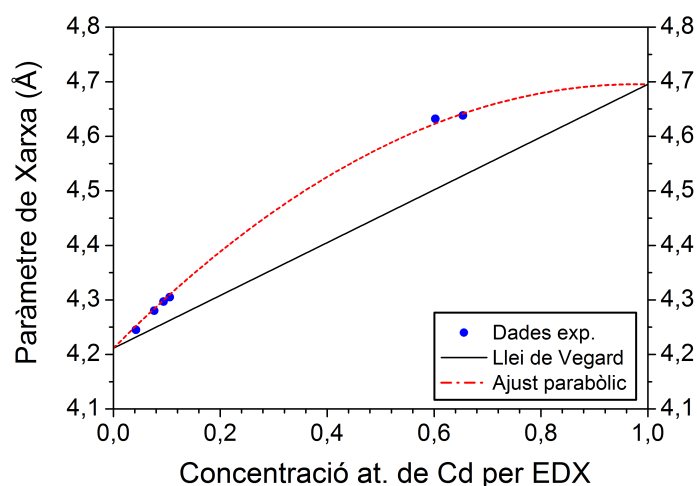


Figura 5.17: Paràmetre de xarxa de les capes de MgCdO en funció de la concentració atòmica de cadmi. La línia recta representa la llei de Vegard. La línia discontinua és un ajust parabòlic a les dades experimentals.

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

Temperatura (°C)	Fase	P. Xarxa (Å)	Conc. EDX (% Cd)
600	Mg _{1-x} Cd _x O	4,2450	4,25
550	Mg _{1-x} Cd _x O	4,2800	7,66
500	Mg _{1-x} Cd _x O	4,3048	10,55
450	Mg _{1-x} Cd _x O	4,2968	9,39
400	Cd _{1-x} Mg _x O	4,6319	60,24
350	Cd _{1-x} Mg _x O	4,6380	65,42

Taula 5.14: Paràmetres de xarxa i mesura de la concentració mitjançant EDX de les diferents fases de les mostres de MgCdO.

i del CdO respectivament [33,46]. Com es pot observar, podem separar els punts experimentals en dos grups, aquells pertanyents a la fase rica en Mg, que té un incorporació de Cd d'entre el 4% i el 10%, i aquells pertanyents a la fase rica en Cd, on el percentatge de Mg està entre el 35% i el 40%. Les dades detallades de cada punt estan recollides en la Taula 5.14, on observem que per als creixements a 500 °C i 450 °C només apareix representada la fase rica en Mg ja que la composició del compost Cd_{1-x}Mg_xO en aquestes mostres no s'ha pogut determinar per les mateixes limitacions a l'hora de quantificar-la descrites en la Secció 5.2.2.3.

Mitjançant l'ajust de les dades experimentals a una funció parabòlica i introduint les condicions per als paràmetres de xarxa del MgO i del CdO, és a dir forçant que per a $x = 0$ el paràmetre de xarxa del compost siga el del MgO ($a_{MgCdO} = a_{MgO} = 4,2112 \text{ Å}$) i que per

a $x = 1$ el paràmetre del compost siga el del CdO ($a_{MgCdO} = a_{CdO} = 4,6953 \text{ \AA}$) obtenim la següent equació:

$$a_{MgCdO} = a_{MgO} + (a_{CdO} - a_{MgO} - b) \cdot x + b \cdot x^2 \quad (5.1)$$

on a_{MgO} , a_{CdO} i a_{MgCdO} són els paràmetres de xarxa del MgO, el CdO i l'aliatge respectivament, x és la concentració atòmica de Cd i b és el paràmetre de curvatura. Com es pot observar el paràmetre de xarxa segueix una curvatura per sobre de la funció lineal que representa la llei de Vegard. Aquesta curvatura ve determinada pel paràmetre homònim el valor del qual és $b = -0,5027 \text{ nm}$. En aquest sentit, cal destacar que utilitzant la llei de Vegard estem sobreestimant la concentració de Cd mentre que subestimem la de Mg d'acord amb els resultats obtinguts. Aquestes mesures ens donen nova informació sobre com varia el paràmetre de xarxa en funció dels àtoms de Cd (o Mg) presents a l'estructura cristal·lina.

5.3.2.3 Característiques morfològiques

Com s'ha explicat en la secció de l'anàlisi estructural, malgrat estar introduint una ràtio de precursors $Cd/(Cd + Mg)$ de 9,7%, en funció de les condicions de creixement podem obtindre no solament la fase rica en Mg sinó també la fase rica en Cd. Així, per aprofundir en el coneixement del procés de creixement i complementar els estudis estructurals, s'ha determinat la morfologia de les mostres mitjançant la microscòpia electrònica d'escombratge (SEM). Per a tal efecte, s'han

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

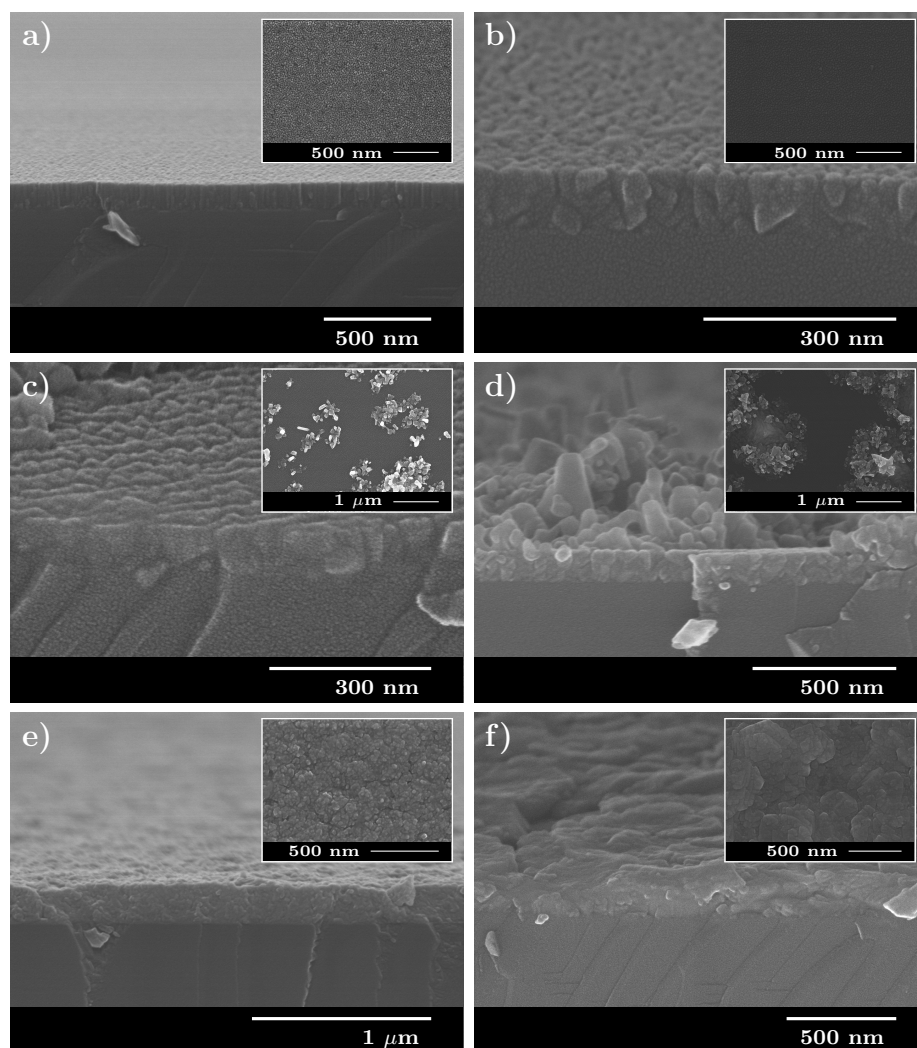


Figura 5.18: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de MgCdO amb temperatures de creixement de **a)** 600 °C, **b)** 550 °C, **c)** 500 °C, **d)** 450 °C, **e)** 400 °C i **f)** 350 °C.

analitzat imatges de SEM tant de la secció transversal com de la vista superior de les mostres. En la Figura 5.18 es pot observar com evoluciona la morfologia de les capes en funció de la temperatura de creixement. Com veiem, per a altes temperatures només hi trobem una capa compacta formada pel que sembla ser un procés de creixement columnar (Figura 5.18a i Figura 5.18b). La reducció de la temperatura de creixement afavoreix l'aparició d'estructures amb una morfologia sense forma definida junt amb la capa compacta, és a dir ens trobem davant dos processos de creixement que coexisteixen (Figura 5.18c i Figura 5.18d). Com hem vist anteriorment amb les estructures similars que apareixien en l'estudi de la concentració de precursors, amb un mapatge dels elements mitjançant EDX podem determinar que aquestes estructures sense forma definida tenen un alt contingut en Cd mentre que la capa compacta és rica en Mg (Figura 5.19). Finalment, per a temperatures de creixement més baixes, les estructures sense forma definida desapareixen i obtenim una capa compacta i amb més rugositat que les capes crescudes a més temperatura (Figura 5.18e i Figura 5.18f).

Si analitzem aquests resultats en correlació amb les mesures de raigs X i de microanàlisi, podem concloure que quan el creixement cristal·lí es produeix a altes temperatures obtenim una capa compacta de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ mentre que la fase rica en cadmi de l'aliatge ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) no apareix. Per altra banda, si el procés de creixement cristal·lí és dut a terme a baixes temperatures, obtenim una capa compacta de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Entre aquestes dues regions, a temperatures de creixement en el rang de 450 °C - 500 °C, estructures de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ coexisteixen amb una capa compacta de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Com hem explicat, les mesures de EDX ens mostren que aquestes estructures sense forma definida tenen un alt contingut de cadmi, d'aquesta manera

5.3. Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

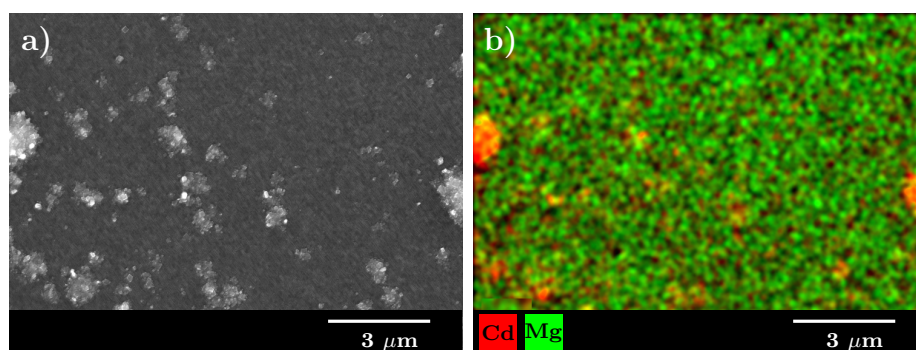


Figura 5.19: Microanàlisi mitjançant EDX de les capes de MgCdO. **a)** Imatge SEM de la mostra crescuda a 450 °C i amb el 9,7% de concentració nominal de Cd, on s'observa la capa compacta i les estructures sense forma definida. **b)** Microanàlisi corresponent on estan representats els àtoms de Mg en verd i els àtoms de Cd en roig.

enllacem amb les resultats de l'anàlisi de XRD on, a aquestes temperatures, trobem la presència d'ambdues fases, la rica en cadmi i la rica en magnesi.

La morfologia d'aquestes estructures sense forma definida de la fase rica en cadmi pot estar relacionada amb els processos de re-evaporació que es produeixen quan el CdO és crescut a temperatures superiors a 400 °C [183]. En aquest sentit, en la Secció 5.1.1 hem vist com es reduïa la qualitat cristal·lina de les capes de CdO quan augmentava la temperatura de creixement. Com hem observat, per a temperatures de creixement superiors a 400 °C, a més de veure's afectada la morfologia, la FWHM de la *rocking curve* dels pics (200) augmenta notablement indicant-nos una reducció de la qualitat cristal·lina de les mostres, ja siga per la reducció de la longitud de coherència dels cristalls, per l'augment del *tilt* o per ambdós factors. Tot i aquesta disminució de

qualitat estructural i morfològica, les nostres estructures presenten una orientació preferencial molt definida en la direcció [111] en els patrons de difracció de raigs X.

5.4 Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

En els processos de síntesi de materials, les condicions de creixement són fonamentals per la seua incidència sobre les característiques físiques del producte final. Concretament, en el cas del MgCdO, com hem vist a la secció anterior, la temperatura de creixement sembla ser el factor determinant a l'hora de conformar les diferents fases de l'aliatge, és a dir, la fase rica en cadmi, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, i la fase amb alt contingut de magnesi, $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Així, en els creixements a temperatures superiors als 550 °C, s'afavoreix la formació de l'aliatge $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, mentre que quan els processos es duen a terme per baix dels 400 °C, la fase obtinguda és la del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

Al llarg d'aquesta secció s'aborda l'estudi dels creixements per a l'obtenció, per una banda, de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, i per altra, de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en funció de la ràtio de precursors metal·lorgànics. És a dir, s'ha analitzat com afecta aquesta concentració de precursors a l'estructura i morfologia tant de les capes de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, depositades a alta temperatura, com de les capes de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ depositades a baixa temperatura. Així, el que es pretén és eixamplar els rangs de concentracions d'ambdues fases per mirar de cobrir el major rang possible de concentracions de l'aliatge.

5.4.1 Procediment experimental

Per al depòsit de les capes de l'aliatge, s'han emprat les condicions experimentals descrites en la Secció 5.2.1 i sintetitzades en la Taula 5.5 exceptuant la temperatura de creixement que s'ha fixat a 600 °C en el cas del creixement de la fase rica en magnesi, i a 400 °C per al de la fase amb alt contingut en cadmi. A més, per a variar la ràtio de precursors metal·lorgànics s'han emprat els fluxos descrits en les Taules 5.6, 5.7 i 5.8. Per altra banda, per a l'anàlisi de les mostres depositades s'ha emprat la microscòpia electrònica d'escombratge SEM i la difracció de raigs X per a les seues caracteritzacions morfològica i estructural respectivament.

5.4.2 Resultats i discussió

5.4.2.1 Característiques estructurals

De la mateixa manera que en apartats anteriors, mitjançant l'anàlisi dels difractogrames de raigs X $2\theta - \theta$, s'han determinat diversos paràmetres estructurals de les mostres. En les Figures 5.20 i 5.21 trobem els patrons de difracció $2\theta - \theta$ dels creixements realitzats a 400 °C i a 600 °C respectivament. Com podem observar, per als creixements realitzats a 400 °C predominen els pics propers a $2\theta \sim 33^\circ$ i $2\theta \sim 69^\circ$ corresponents a les difraccions (111) i (222) del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, mentre que per als creixements realitzats a 600 °C s'observa un predomini clar dels pics corresponents a les esmentades difraccions però de la fase

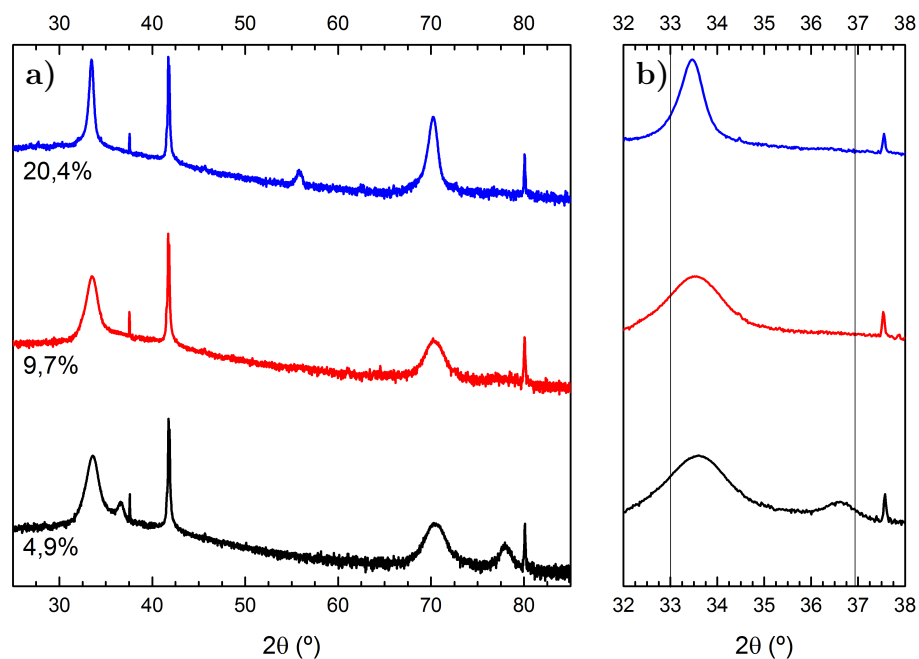


Figura 5.20: Patrons de difracció de raigs X per a les capes de MgCdO crescudes a 400 °C amb diferents ràtios de precursors metal·lorgànics: 4,9; 9,7 i 20,4% de concentració atòmica de Cd. **a)** Patró de difracció de raigs X $2\theta - \theta$ i **b)** detall de la regió d'interès.

Difracció		$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	
		(111)	(222)	(111)	(222)
% Cd	20,4	33,4636°	70,2301°	-	-
	9,7	33,5309°	70,3216°	-	-
	4,9	33,5909°	70,4319°	36,5619°	77,9647°

Taula 5.15: Posició dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.20. Ajust a la funció Lorentziana.

5.4. Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

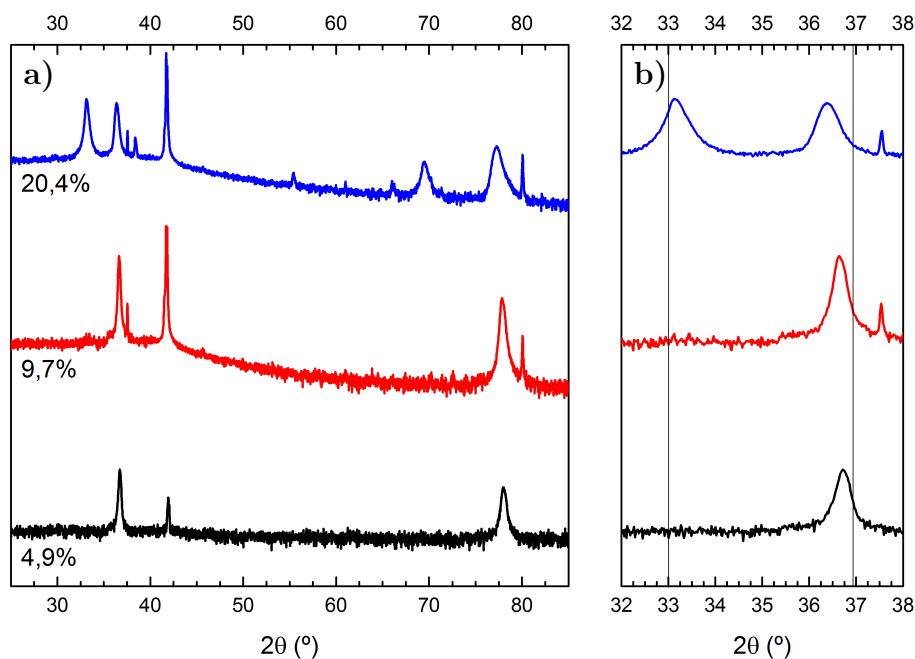


Figura 5.21: Patrons de difracció de raigs X per a les capes de MgCdO crescudes a 600°C amb diferents ràtios de precursors metal·lorgànics: 4,9; 9,7 i 20,4% de concentració atòmica de Cd. **a)** Patró de difracció de raigs X $2\theta - \theta$ i **b)** detall de la regió d'interès.

	Difracció	$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$		$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$	
		(111)	(222)	(111)	(222)
% Cd	20,4	33,1588°	69,5182°	36,3924°	77,2869°
	9,7	-	-	36,6518°	77,8807°
	4,9	-	-	36,7267°	78,0099°

Taula 5.16: Posició dels pics de difracció de raigs X de les capes de MgCdO que trobem en la Figura 5.21. Ajust a la funció Lorentziana.

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ (pics propers a $2\theta \sim 37^\circ$ i $2\theta \sim 78^\circ$). Tenim per tant, capes orientades en la direcció [111].

Per una banda, per als creixements realitzats a 400°C trobem que la presència de la fase rica en magnesi és residual i només l'observem en els creixements amb menor ràtio de precursor de cadmi. A més, en els creixements del 20% de concentració atòmica d'aquest precursor, s'observa també l'orientació (220) d'una fase rica en Cd en una proporció reduïda ($2\theta_{220}(\text{CdO}) = 55,260^\circ$ [33]). Cal destacar, també, el lleuger desplaçament progressiu dels pics de difracció de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, quan s'incrementa la concentració del precursor de Cd. Per altra banda, en els creixements duts a terme a una temperatura de 600°C trobem el cas contrari. La fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ només la trobem en els creixements amb un 20,4% de precursor de Cd amb una orientació preferencial clarament definida en la direcció [111] encara que també s'observa la presència de les difraccions (200), (220) i (311) ($2\theta_{200}(\text{CdO}) = 38,286^\circ$, $2\theta_{220}(\text{CdO}) = 55,260^\circ$ i $2\theta_{311}(\text{CdO}) = 65,912^\circ$ [33]). Observem també un desplaçament progressiu dels pics de difracció de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ quan augmenta la presència del precursor de cadmi.

Amb el càlcul del paràmetre de xarxa a partir de la posició dels pics de difracció podem analitzar la seua evolució en funció de la concentració de precursors metal·lorgànics i comparar-lo entre les diferents temperatures de creixement. Així a partir de les dades de les Taules 5.15 i 5.16 i emprant també els resultats de la Secció 5.2.2 per als creixements a 500°C , s'han calculat i representat en la Figura 5.22 els paràmetres de xarxa de les fases predominants a cada temperatura de creixement.

5.4. Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

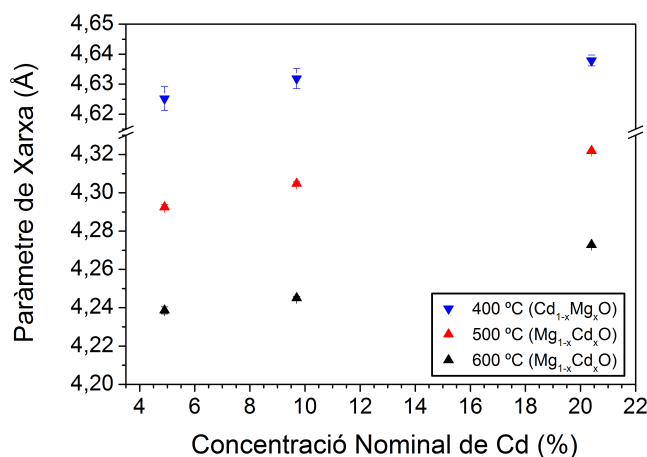


Figura 5.22: Paràmetre de xarxa de les capes de MgCdO en funció de la concentració nominal del precursor de cadmi per a les fases predominants a cada temperatura de creixement.

Com pot observar-se, en tots els casos trobem un comportament en el que el paràmetre de xarxa de les fases analitzades augmenta quan s'incrementa la concentració del precursor de cadmi en els processos de creixement. És a dir, com més quantitat de precursor de Cd introduïm, més quantitat d'aquest material s'incorpora a la fase dominant en cada procés de creixement. A més, com havíem vist en l'anàlisi en funció de la temperatura de creixement de la Secció 5.3, com més alta és la temperatura, més prop estem de la fase rica en Mg, mentre que a temperatures reduïdes, trobem la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. És a dir, fixant-nos en cadascuna de les concentracions nominals de precursors per separat, observem que l'augment de temperatura produeix una reducció del paràmetre de xarxa indicant-nos, per tant, un increment de la presència de magnesi en l'estructura de l'aliatge.

Pel que fa a la qualitat estructural d'ambdues fases, en la Figura 5.23 podem observar com la microdeformació de la xarxa determinada pel mètode de Willimason-Hall augmenta en la fase rica en magnesi quan augmentem la concentració nominal del precursor de cadmi. En canvi, aquesta micordeformació es redueix amb la concentració del precursor de cadmi en la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Posant en correlació aquests resultats amb les mesures del paràmetre de xarxa de cada fase (Figura 5.22), es constata com en ambdues fases la microdeformació de la xarxa augmenta amb la presència d'àtoms aliens a cadascuna de les estructures, fenomen intrínsec del concepte d'aliatge entre dos materials diferents.

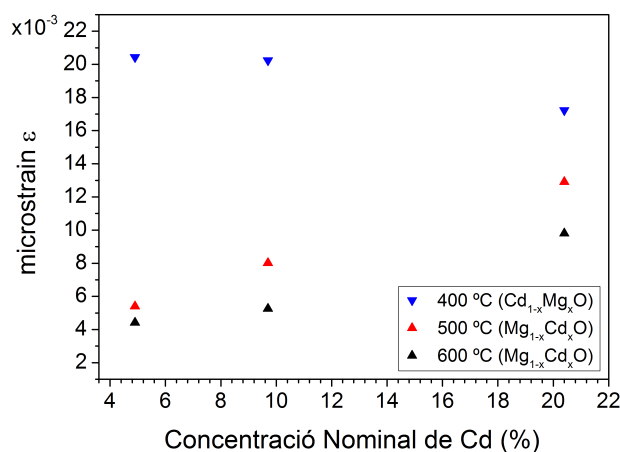


Figura 5.23: *Microstrain* de les dues fases del MgCdO crescudes a diferents temperatures en funció de la concentració nominal de precursor de cadmi.

5.4.2.2 Característiques morfològiques

Per a l'anàlisi morfològica de les capes s'han adquirit imatges de SEM de la vista superior i de la secció transversal de les diferents mostres estudiades. Així, en la Figura 5.24 trobem l'evolució morfològica d'aquestes en funció de la concentració de precursors metal·lorgànics per a les dues temperatures de creixement estudiades. En primer lloc, a la primera columna de la Figura 5.24 tenim les imatges adquirides per als creixements de 400 °C amb **a)** 4,9%, **b)** 9,7% i **c)** 20,4% de percentatge nominal del precursor de cadmi. Podem observar com passem d'una capa rugosa d'uns 150 nm de grossor en els creixements a 4,9%, a una altra més gruixuda i plana (225 nm d'espessor) quan tenim el 9,7% de Cd, per arribar a una capa d'uns 240 nm en els creixements del 20,4% en la que s'observen formacions cúbiques. Contrastant aquestes imatges amb els resultats de la difracció de raigs X, podríem relacionar la rugositat de la primera mostra amb el fet que en ella coexisteixen ambdues fases, mentre que en la mostra més plana només tenim la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Pel que fa a la mostra amb el contingut nominal del precursor de Cd del 20,4%, l'existència d'aquestes formacions cúbiques podria estar relacionada amb els pics de difracció (220) observats en els difractogrames de raigs X $2\theta - \theta$.

Per altra banda, a la segona columna de la Figura 5.24 trobem la morfologia de les mostres dels creixements realitzats a 600 °C amb **d)** 4,9%, **e)** 9,7% i **f)** 20,4% de precursor de Cd. En aquest cas observem capes molt compactes i homogènies d'uns 110 nm i 120 nm per les creixements a 4,9% i 9,7% de Cd respectivament. Tanmateix, a les mostres amb un 20,4% trobem, a més d'una capa compacta d'uns

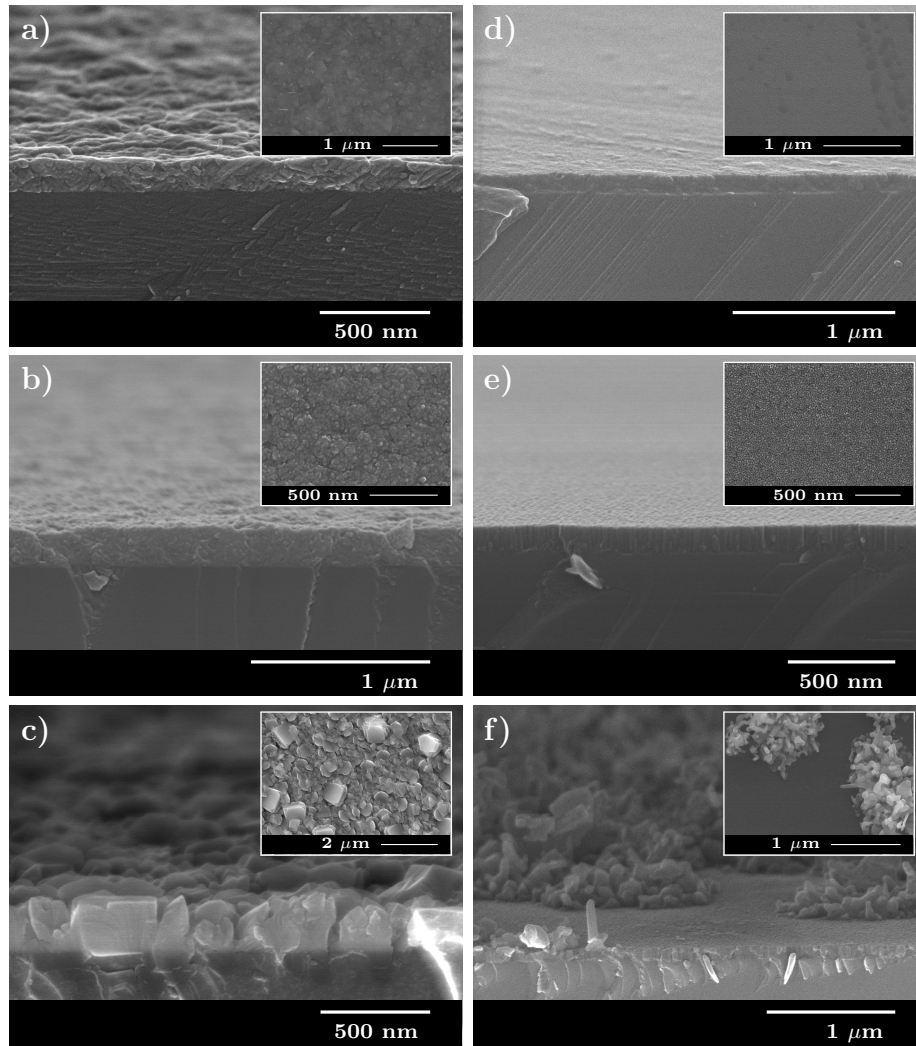


Figura 5.24: Imatges de SEM de la morfologia de les capes de MgCdO amb temperatura de creixement de 400 °C i **a)** 4,9%, **b)** 9,7% i **c)** 20,4% de concentració at. de precursor de Cd, i amb temperatura de 600 °C i **d)** 4,9%, **e)** 9,7% i **f)** 20,4% de precursor de Cd.

5.4. Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

110 nm, estructures sense forma definida com les que hem descrit en apartats anteriors corresponents a la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.

5.4.2.3 Microanàlisi

Utilitzant les mesures d'espectroscòpia d'energia dispersiva de raigs X, s'ha estimat el percentatge atòmic de cadmi incorporat a les capes. Com s'ha comentat anteriorment, per estimar correctament la composició de cadascuna de les fases per separat, és precís poder focalitzar l'eina de mesura en zones on només hi haja la presència d'una de les fases ja que d'altra manera la informació obtinguda no la podem associar a una fase en concret sinó al conjunt de la mostra. De les mostres estudiades, s'ha pogut estimar la composició de la fase predominant mitjançant EDX en tots els casos exceptuant els creixements a 400 °C i 4,9% de concentració atòmica del precursor de Cd on les dues fases estan integrades en la capa de la Figura 5.24a.

En la Figura 5.25 trobem representades les dades experimentals de la mesura del paràmetre de xarxa de les fases crescudes a diferents temperatures en funció de la concentració at. de Cd estimada mitjançant EDX. Com pot observar-se, i com ja hem vist en apartats anteriors, els punts experimentals s'alineen per sobre de la línia recta que representa la llei de Vegard. Afegit-hi les dades de l'estudi en temperatures (Figura 5.26), podem tornar a ajustar-les a una funció parabòlica establint les condicions $a_{\text{MgO}} = 4,2112 \text{ \AA}$ i $a_{\text{CdO}} = 4,6953 \text{ \AA}$, amb la qual cosa el paràmetre de curvatura de l'Equació 5.1 ens queda $b = -0,4490 \text{ nm}$.

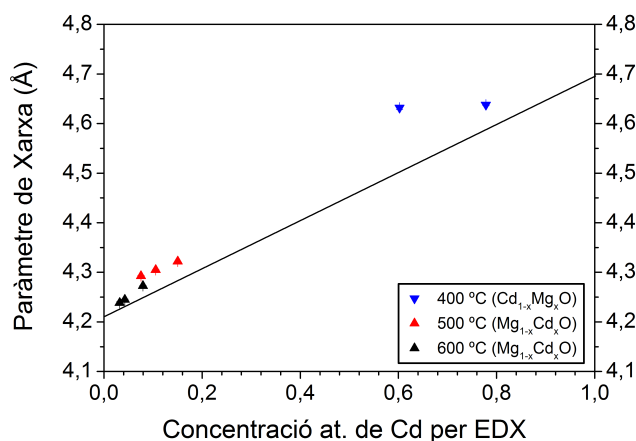


Figura 5.25: Paràmetre de xarxa de les capes de MgCdO en funció de la concentració at. de cadmi estimada per EDX per a les fases predominants a cada temperatura de creixement. La línia recta representa la llei de Vegard.

En la Taula 5.17 estan recopilats els valors calculats teòricament en diferents treballs per al paràmetre de curvatura del paràmetre de xarxa de l'aliatge en funció de la concentració at. de Cd. En aquest sentit, la falta de treballs experimentals sobre la síntesi d'aquest aliatge només ens permet comparar-lo amb valors calculats teòricament. Com pot observar-se, el valor experimental determinat en aquest treball és aproximadament el doble que els valors calculats als treballs teòrics. Aquest fet, però, potser no és tan rellevant quan observem que els mètodes de càlcul utilitzats proporcionen, per exemple, valors de l'energia de *band gap* molt per sota dels valors experimentals acceptats [80, 82].

5.4. Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

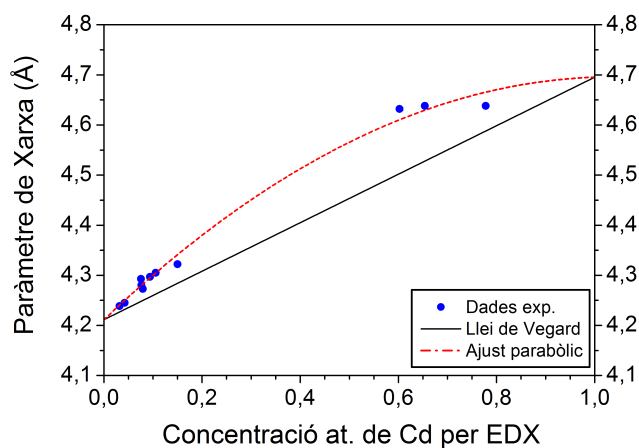


Figura 5.26: Paràmetre de xarxa de les capes de MgCdO en funció de la concentració at. de cadmi estimada per EDX.

Paràmetre de curvatura	Referència
-0,4490 nm	Experimental
-0,2286* nm	B. Amin <i>et al.</i> [80]
-0,2343* nm	K.B. Joshi <i>et al.</i> [82]
-0,214 nm	U. Paliwal <i>et al.</i> [81]

Taula 5.17: Comparativa entre el paràmetre de curvatura d'aquest treball amb el d'alguns treballs teòrics.

*Valors calculats a partir de les dades de la referència corresponent.

5.5 Caracterització òptica preliminar: mesura de la transmitància

Per completar l'anàlisi de les característiques físiques de les mostres de MgCdO, s'han dut a terme mesures de les seues propietats òptiques. Degut a les limitacions tècniques que tenen els aparells de mesura que tenim al nostre abast a l'hora de realitzar mesures contrastables en la part de l'espectre amb energies per sobre dels $\sim 5,5$ eV, l'anàlisi s'ha centrat en les mostres amb una elevada presència de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$. Com hem vist anteriorment l'energia de *band gap* del MgO és de 7,67 eV [26], per tant la de l'aliatge $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, que tindrà un valor proper a la del MgO, és massa elevada com per a poder determinar-la pels mètodes de caracterització òptica tradicionals. Per aquest motiu, l'estudi de les propietats òptiques de l'aliatge s'ha centrat en les mostres crescudes a baixes temperatures on la presència de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ és predominant.

En aquest sentit, el *band gap* indirecte del CdO ens impedeix realitzar mesures de fotoluminescència en les mostres de $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ per la qual cosa en aquesta caracterització òptica preliminar s'ha estudiat la transmitància de les mostres. Concretament s'han realitzat mesures d'espectrofotometria d'absorció emprant l'equip Jasco V-650 dels laboratoris del ISOM de la Universitat Politècnica de Madrid descrit al Capítol 3. Així, a la Figura 5.27 trobem els espectres de transmitància de les mostres depositades amb una temperatura de creixement de 400 °C i amb diferents concentracions nominals de precursor de Cd. Com es pot observar, s'aprecia un desplaçament gradual del

5.5. Caracterització òptica preliminar: la transmissió

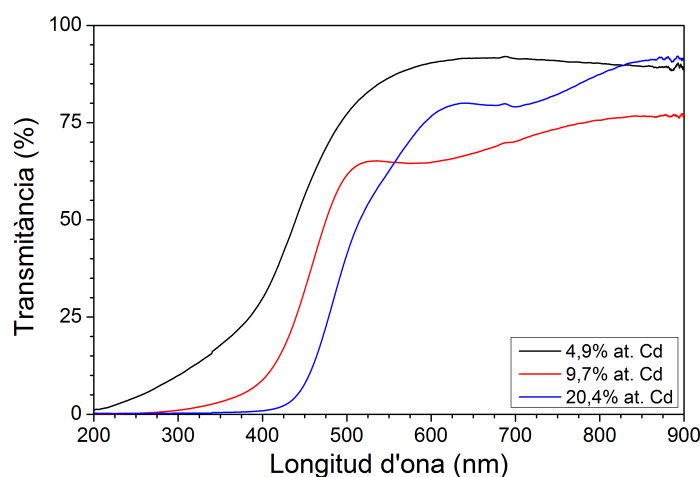


Figura 5.27: Transmissió de les capes de MgCdO en funció de la longitud d'ona de la radiació incident per a les diferents concentracions nominals de precursor de Cd.

front d'absorció cap a longituds d'ona més grans quan augmenta la ràtio del precursor de cadmi durant el procés de creixement.

Per quantificar l'energia de *band gap* de les mostres, com s'ha explicat anteriorment, s'ha calculat la seua absorbància a partir de la transmissió utilitzant l'Equació 3.27. Una vegada tenim l'absorbància en funció de l'energia del feix de llum incident, per determinar el *band gap* de la capa busquem el punt de màxim pendent de la funció. En la Figura 5.28 tenim representada tant l'absorbància com la seua derivada, calculada numèricament amb eines informàtiques, respecte de l'energia del feix de llum. Així, a partir dels màxims de la derivada de l'absorbància s'ha determinat l'energia del *band gap* òptic de les capes. Cal notar que per als creixements amb un 20,4% de ràtio de precursor de Cd, a banda del *band gap* de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, també apareix un altre màxim del pendent a energies més baixes que podria associar-se

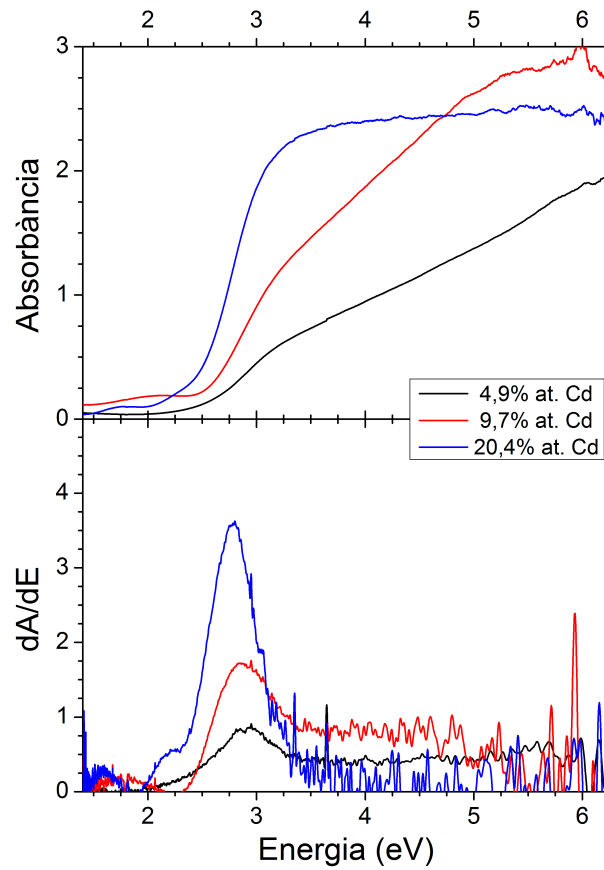
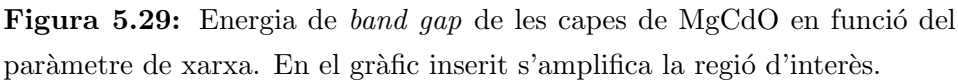


Figura 5.28: Absorbància, i la seua derivada, de les capes de MgCdO en funció de l'energia de la radiació incident per a les diferents concentracions nominals de precursor de Cd.



de raigs X (Figura 5.20).

band gap òptic de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ en funció del paràmetre de xarxa de cadascuna de les mostres. Com podem observar, el valor d'aquest paràmetre es desplaça gradualment des del valor del *band gap* de CdO (2,28 eV [34]), cap al del MgO (7,67 eV [26]) com més es redueix el paràmetre de xarxa, és a dir com més àtoms de Mg s'incorporen a la xarxa del CdO. Així, des d'un valor de $E_g = 2,786 \text{ eV}$ quan tenim un paràmetre de xarxa de 4,6379 Å, arribem a assolir un *band gap* òptic del $E_g = 2,958 \text{ eV}$ a les mostres amb un paràmetre de xarxa de 4,6252 Å. Tot i no disposar d'un elevat nombre de punts experimentals, les dades obtingudes sembla que s'alineen entre els valors acceptats de

l'energia de *band gap* i paràmetre de xarxa del CdO i del MgO deixant intuir un comportament lineal.

5.6 Sumari i conclusions

En aquesta secció es presenta cronològicament un sumari de la tasca feta en la síntesi de l'aliatge MgCdO mitjançant la tècnica MOCVD amb les principals conclusions extretes de l'anàlisi de les dades de les caracteritzacions morfològica, estructural i de composició. Així, s'han agrupat els diferents punts d'aquesta secció en els diferents estudis realitzats del creixement d'aquest aliatge ternari.

Estudi de l'efecte de la concentració de precursors

- Mitjançant la tècnica de MOCVD i partint de les condicions de creixement del MgO, s'ha depositat sobre substrats de safir C l'aliatge ternari MgCdO. Els fluxos de precursors s'han modificat actuant sobre la pressió dels borbolladors i sobre el flux de gas d'arrossegament (He) que circula pel seu interior, per tal d'estudiar els efectes que té la concentració relativa de precursors en la fase gasosa sobre la morfologia i estructura de les mostres. La temperatura de creixement s'ha fixat en 500 °C.
- Mitjançant XRD, per a concentracions elevades del precursor de cadmi s'observa principalment la formació de dues fases del compost diferenciades. Mentre que per a baixes concentracions només trobem una fase rica en Mg.

- Amb la microscòpia electrònica d'escombratge observem una capa compacta i algunes estructures sense forma definida que apareixen quan s'augmenta la concentració del precursor de Cd.
- L'anàlisi mitjançant EDX ens mostra que aquestes estructures tenen una elevada concentració de Cd, mentre que la capa compacta és rica en Mg. Aquest fet és consistent amb els resultats de XRD: quan tenim aquestes estructures trobem també la fase rica en Cd en els patrons de difracció, mentre que la capa compacta està relacionada amb la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.
- Quan augmenta la concentració del precursor de Cd, la capa de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ n'incorpora més. Aquest fet s'observa, a més de en les mesures de EDX, en el desplaçament del pic de difracció de raigs X i per tant en l'increment del paràmetre de xarxa de l'aliatge.
- L'anàlisi pel mètode de Williamson-Hall ens mostra que la incorporació d'àtoms aliens a una determinada estructura (p.e. àtoms de Cd a l'estructura del MgO) produeix un augment de la microdeformació de la xarxa i per tant una minva de la seua qualitat cristal·lina.
- Sota les condicions experimentals estudiades s'ha aconseguit incorporar fins un 15,03% de Cd a l'estructura del $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ mesurat per EDX corresponent a un paràmetre de xarxa de 4,3220 Å.

Estudi de l'efecte de la temperatura de creixement

- Mitjançant la tècnica de MOCVD s'ha depositat sobre substrats de safir C l'aliatge ternari MgCdO. La temperatura de creixement s'han modificat per tal d'estudiar els efectes que té sobre la morfologia, composició i estructura de les mostres. La ràtio de precursors metal·lorgànics $Cd/(Cd + Mg)$ s'ha fixat en el 9,7% atòmic de Cd. Per a l'anàlisi de les mostres s'han emprat les tècniques de XRD, EDX i SEM.
- En funció de la temperatura trobem un canvi des d'una capa compacta de $Mg_{1-x}Cd_xO$ a altes temperatures de creixement vers una capa de $Cd_{1-x}Mg_xO$ a baixes temperatures.
- Per a temperatures de creixement entre 450 °C i 500 °C mitjançant XRD trobem les dues fases. Aquestes es corresponen amb una capa compacta de $Mg_{1-x}Cd_xO$ i algunes estructures de $Cd_{1-x}Mg_xO$ sense forma definida com determinem mitjançant SEM i el mapatge de composicions de EDX.
- La morfologia sense definir d'aquestes estructures pot estar relacionada amb els processos de re-evaporació del CdO quan és crescut a altes temperatures.
- La temperatura de creixement ens permet, per a una ràtio de precursors fixa, obtenir diferents concentracions de l'aliatge tenint així la fase rica en Cd o la fase rica en Mg.
- Per a la fase rica en Mg trobem que com més decreix la temperatura de creixement, més Cd s'incorpora a la xarxa del MgO. Un comportament similar té lloc en la fase rica en Cd on com més

augmentem la temperatura de creixement més Mg és incorporat a l'estructura del CdO. Aquest fet ens indica la gran influència que té la temperatura de creixement en l'estabilitat i solubilitat dels ions de Cd i Mg en l'estructura que els acull.

- Quan ambdues fases estan presents aquest comportament es trunca i pareix que hi ha una competició entre elles per incorporar més material.
- Aquest procés de competició entre les fases pot ser explicat degut als processos de re-evaporació del CdO a temperatures més enllà dels 400 °C [183]. Així a 450 °C tenim una fase rica en Cd amb una ràtio de re-evaporació significativa i a 500 °C una amb una ràtio més gran. Aquesta volatilitat de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ afavoreix la incorporació d'àtoms de Mg, i en menor mesura de Cd, a la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.
- En altres paraules:
 - La fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ incorpora més àtoms de Cd com més baixa és la temperatura de creixement degut a la menor evaporació del Cd. A 500 °C, tot i la presència de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ els àtoms de Cd es segueixen incorporant a la fase rica en Mg. No obstant, a 450 °C les condicions són favorables per a que la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ incorpore una quantitat considerable de Cd impedit així que ho faci la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.
 - Per altra banda, pel que fa a la fase rica en Cd, quan la temperatura de creixement s'incrementa, aquesta incorpora més àtoms de Mg. Tanmateix, a partir dels 450 °C aquesta

fase no és capaç d'incorporar més àtoms de Mg provocant així que aquests s'incorporen a la fase rica en magnesi.

- Mitjançant el mètode de Williamson-Hall s'ha observat que la longitud de coherència vertical és suficientment gran per a que aquesta no afecte a l'eixamplament dels pics de difracció. En canvi, el *microstrain* sí que varia en les diferents mostres estudiades. En ambdues fases trobem que la microdeformació de la xarxa augmenta com més àtoms aliens a l'estructura s'hi hagen incorporat.
- La gran diferència entre les condicions de creixement dels compostos binaris de l'aliatge dificulta enormement la síntesi d'aquest. Així, s'ha evidenciat la limitació per a créixer capes amb concentracions en el rang intermedi de composicions perquè, en funció de les condicions de creixement, el que obtenim són les fases riques en Cd i Mg en compte d'una única fase en el rang intermedi de concentracions.

Estudi de les fases $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ i $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

- S'ha estudiat l'evolució de les propietats de les dues fases de l'aliatge ternari, $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ en funció de la ràtio de precursors metallorgànics. Per a l'obtenció de les fases rica en Mg i rica en Cd, s'ha treballat a temperatures de creixement de 600 °C i 400 °C respectivament.
- Mitjançant XRD, s'ha comprovat com la fase predominant als creixements a 400 °C és la $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, mentre que als creixe-

ments a 600 °C trobem la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. És a dir, sota les condicions estudiades, la formació d'una o altra fase ve determinada més per la temperatura de creixement que per la concentració de precursors metal·lorgànics.

- Amb el càlcul dels paràmetres de xarxa a partir de la posició dels pics de difracció observem, per a cadascuna de les fases, un increment d'aquest paràmetre quan augmentem la concentració del precursor de Cd durant els processos de creixement.
- Centrant-nos en les fases predominants a cada temperatura de creixement, la microscòpia electrònica d'escombratge ens mostra, per una banda, una capa compacta d'uns 115 *nm* d'espessor de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ als creixements a 600 °C. Per altra banda, als creixements a 400 °C trobem una capa més rugosa que augmenta el seu gruix des d'aproximadament els 150 *nm* fins els 240 *nm* quan s'incrementa la concentració del precursor de Cd.
- L'anàlisi mitjançant EDX ens confirma els resultats de XRD mostrant-nos un augment de la concentració at. de Cd en ambdues fases quan incrementem la proporció del seu precursor als creixements.
- Amb l'ajust de totes les dades experimentals a una funció quadràtica, trobem una curvatura per sobre de la llei de Vegard com la predita en els treballs teòrics [80–82].

Caracterització òptica preliminar

- Aquesta caracterització òptica preliminar s'ha centrat en les mostres amb una elevada presència de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ per les raons ja exposades. És a dir, les mostres caracteritzades han estat aquelles crescudes a baixa temperatura.
- Mitjançant l'espectrofotometria d'absorció s'han adquirit els espectres de transmissió de les mostres i a partir d'aquests s'ha calculat la seua absorptància. Per determinar l'energia de *band gap* òptic s'ha utilitzat el punt de màxim pendent de les corbes d'absorptància.
- Així, s'ha constatat com aquesta energia augmenta progressivament amb els àtoms de Mg incorporats a la xarxa del CdO on hem assolit un valor de fins a 2,958 eV. A més també s'ha observat com els valors mesurats s'alineen entre els valors acceptats per al CdO i el MgO dibuixant el que podria ser un comportament lineal.

Capítol 6

Conclusions i treball futur

En aquest capítol es recullen les contribucions d'aquest treball al creixement experimental de l'aliatge ternari dels òxids de cadmi i magnesi. Aquestes conclusions estan estructurades en quatre apartats corresponents a cadascuna de les tècniques de creixement, a unes conclusions generals sobre la síntesi d'aquest material i al treball futur que mancaria per fer per continuar amb aquesta investigació.

6.1 Esprai piròlisi

- Una tècnica ràpida i econòmica com l'esprai piròlisi, permet de manera senzilla la modificació dels diferents paràmetres involucrats en el procés de creixement. Aquesta gran versatilitat proporciona la possibilitat de realitzar diferents tipus d'estudis sense necessitat de grans canvis en el sistema de creixement.

- Amb la utilització d'aquesta tècnica de creixement, s'ha avançant en el creixement de l'aliatge MgCdO. Així, s'ha arribat ha assolir una concentració atòmica del 20,5% de Mg en la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, aconseguint sobrepassar de bon tros les concentracions aconseguïdes en les publicacions aparegudes fins el moment sobre la síntesi d'aquest material mitjançant la tècnica d'esprai piròlisi [84, 85].
- Sota les condicions estudiades, mitjançant aquesta tècnica de depòsit s'observen dos morfologies de creixement diferents. Per una banda es cristallitza una base de *nano-dots*, la mida dels quals augmenta quan s'incrementa la proporció de magnesi de les mostres, i per altra trobem nanoestructures cúbiques d'entre 50 nm i 500 nm la presència de les quals es va reduint amb la incorporació de magnesi als creixements, fins la seua desaparició en les mostres amb un 30% nominal de magnesi.
- Aquest fet es pot explicar per la formació de punts de nucleació espuris, al voltant dels quals es formarien grans estructures cúbiques, a causa del depòsit de partícules en la superfície de creixement provinents de prereaccions en els creixements amb un elevat contingut de cadmi. Amb la reducció de la quantitat de cadmi, també ho faria el nombre de prereaccions traduïnt-se en una menor densitat d'estructures cúbiques.
- Finalment, amb aquesta tècnica de creixement s'ha observat, sota les condicions estudiades, una variació suau del paràmetre de xarxa com la predita als treballs teòrics [80, 81] que encara no s'havia observat experimentalment per a les capes de l'aliatge MgCdO per la escassa incorporació de Mg en les publicacions prèvies.

6.2 MOCVD

- Mitjançant la tècnica MOCVD s'ha estudiat el depòsit de l'aliatge MgCdO en funció de la temperatura de creixement i de la concentració de precursors. En ambdós estudis observem que, degut a la diferència en les condicions ideals de creixement per a cadascun dels òxids binaris, s'afavoreix el creixement de l'aliatge ternari amb dues fases diferenciades, la rica en cadmi i la rica en magnesi.
- Per a l'estudi de la síntesi de l'aliatge en funció de la temperatura de creixement, s'ha fixat la ràtio de precursors metal·lorgànics $Cd/(Cd + Mg)$ en el 9,7% i s'ha observat el següent:
 - Sota les condicions estudiades, independentment de la concentració de precursors fixada, obtenim la fase rica en magnesi $Mg_{1-x}Cd_xO$ a altes temperatures i la fase rica en cadmi $Cd_{1-x}Mg_xO$ a baixes temperatures de creixement. Per a temperatures en el rang intermedi $450\text{ }^{\circ}\text{C} - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ les dues fases coexisteixen.
 - Morfològicament aquestes fases es corresponen amb una capa compacta en el cas del $Mg_{1-x}Cd_xO$ en tot el rang estudiat, mentre que la morfologia del $Cd_{1-x}Mg_xO$ varia segons la temperatura. Així, a baixes temperatures trobem una capa compacta d'aquesta fase mentre que a les temperatures on les dues fases coexisteixen, la morfologia de la fase $Cd_{1-x}Mg_xO$ consta d'unes estructures sense forma definida.
 - Estructuralment parlant, si ens centrem en la fase rica en magnesi, s'observa un augment del paràmetre de xarxa quan

es redueix la temperatura de creixement. Per altra banda, en la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ es redueix aquest paràmetre amb l'augment de la temperatura de creixement. Aquest comportament es veu alterat en els creixements on les dues fases coexisteixen, produint-se una competició entre elles per incorporar més material. Aquest comportament podria ser explicat per la re-evaporació dels àtoms de Cd a altes temperatures.

- Finalment, mitjançant el mètode de Williamson-Hall s'han trobat uns cristalls suficientment grans per no afectar a l'amplada dels pics de difracció i un *microstrain* que augmenta com més àtoms de Mg (o Cd) s'incorporen a l'estructura del $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ (o $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$).
- L'estudi del creixement en funció de la concentració relativa dels precursors metal·lorgànics s'ha realitzat a tres temperatures diferents, 400 °C, 500 °C i 600 °C, variant la ràtio de precursors metal·lorgànics $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Mg})$ de manera que s'ha fixat en el 4,9%, 9,7% i 20,4% at. de Cd.
 - Pel que fa a la morfologia de les mostres, a 400 °C tenim una capa compacta i rugosa amb un gruix que augmenta des dels 150 nm fins els 240 nm quan incrementem la concentració del precursor de Cd. A 500 °C trobem una capa compacta d'uns 100 nm en les mostres del 4,9% de Cd, mentre que a les mostres amb el 9,7% i el 20,4% de Cd aquesta capa coexisteix amb unes estructures sense forma definida. Per últim, a 600 °C també trobem aquesta capa compacta en tots els creixements a excepció dels del 20,4% de Cd,

on aquesta capa coexisteix amb les estructures sense forma definida.

- Mitjançant la difracció de raigs X i les mesures de EDX s’han associat les diferents morfologies descrites amb les fases $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ i $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. Així, a 400 °C les capes estan formades per la fase rica en Cd amb una presència reduïda de la fase amb alt contingut en Mg en les mostres del 4,9%. Per altra banda, a 500 °C i 600 °C la capa compacta està relacionada amb la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, mentre que les estructures sense forma definida que trobem quan s’incrementa la concentració de Cd pertanyen a la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$.
 - Amb aquestes anàlisis també es constata l’augment de la concentració at. de Cd, i per tant del paràmetre de xarxa, en ambdues fases quan s’incrementa la proporció del seu precursor als creixements.
 - Per últim, amb l’anàlisi de Williamson-Hall s’ha constatat un augment del *microstrain* de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, tant a 500 °C com a 600 °C, quan s’augmenta la concentració nominal del precursor de Cd. En la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ a 400 °C aquest augment del precursor de Cd redueix el valor del *microstrain* de les mostres. És a dir, en ambdues fases es constata un augment del *microstrain* quan s’incorporen més àtoms aliens a l’estructura que els acull.
- A partir de les dades dels paràmetres de xarxa, calculats a partir de la difracció XRD, i de les concentracions atòmiques, determinades mitjançant EDX, de les dues fases de l’aliatge ternari, s’ha observat experimentalment la corba que descriu el paràmetre de xarxa del compost en funció de la seua concentració. Com s’ha-

via predit en els treballs teòrics publicats [80–82], aquesta corba descriu una curvatura per sobre de la llei de Vegard. A partir d'un ajust a una funció quadràtica, el seu paràmetre de curvatura s'ha determinat experimentalment en $b = -0,4490 \text{ nm}$.

- Finalment s'ha pogut constatar l'increment del *band gap* òptic de les mostres crescudes a baixa temperatura ($\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$) mitjançant mesures d'espectrofotometria d'absorció.

6.3 Conclusions generals

- Com hem vist, els últims anys l'estudi d'aliatges d'òxids II-VI ha centrat l'atenció dels investigadors per la necessitat de desenvolupar nous materials per a la implementació de dispositius optoelectrònics. Tanmateix l'aliatge dels òxids de cadmi i magnesi ha estat menys estudiat en els treballs publicats. Aquest fet probablement té relació amb les dificultats intrínseques de fer compatibles les diferents condicions de creixement per a cadascun dels compostos binaris de l'aliatge.
- En aquesta tesi s'ha avançant en l'estudi de la síntesi d'aquest compost ampliant el rang de concentracions respecte de les publicacions anteriors. Així, mitjançant l'esprai piròlisi s'han depositat capes de la fase $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ estenent els estudis existents, mentre que amb la MOCVD els estudis s'han centrat en l'obtenció de la fase $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ sobre la que no hem trobat cap referència.

- Mitjançant la tècnica MOCVD s'ha evidenciat que la síntesi d'aquest aliatge en el rang intermedi de concentracions és extremadament difícil degut a la gran diferència entre les condicions de creixement dels seus materials binaris. És a dir, quan intentem créixer l'aliatge en aquest rang de concentracions el que obtenim és una capa on les fases riques en cadmi i magnesi coexisteixen.
- Els diferents estudis que conformen aquesta tesi, amb les corresponents caracteritzacions fonamentals, aporten un poc més de comprensió sobre els processos de creixement d'aquest aliatge establint un punt de partida per aconseguir la síntesi de capes d'aquest material en tot el rang de concentracions i poder estudiar així l'evolució de les seues propietats.

6.4 Treball futur

Tot i la feina feta en l'estudi de la síntesi del MgCdO , encara queda molt de camí per recórrer per poder conèixer amb detall les diferents propietats d'aquest aliatge. Així, diferents aspectes com:

- Explorar diferents vies com l'ús d'altres precursors o tècniques de creixement per tractar de sintetitzar la fase de l'aliatge en el rang intermedi de concentracions.
- Tractar de contactar amb laboratoris i grups d'investigació que disposen de les eines necessàries per mesurar amb precisió energies de *band gap* per sobre dels 6 eV amb les que determinar aquest paràmetre en les capes de $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$.

Capítol 6. Conclusions i treball futur

- Estudiar la possibilitat de realitzar mesures sota pressió, per determinar com afecta aquest paràmetre a les diferents propietats de l'aliatge.
- Realitzar mesures elèctriques de les capes com la conductivitat o la concentració de portadors en funció de la concentració relativa de cadmi i magnesi.

són algunes de les possibles línies per continuar aquest treball amb les que s'obriria la possibilitat d'aprofundir en les diferents propietats d'aquest nou compost.

Summary and conclusions:

English version

Introduction

Over years the study of potential applications like light emitting diodes or ultraviolet photodetectors of new optoelectronic materials has focused the attention of the materials science community. Among these materials, due to their huge physical properties and therefore their great potential as optoelectronic devices, II-VI oxides such as MgO, ZnO and CdO and its ternary alloys, namely $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}$ [49–52], have been and are being widely studied. Regarding the alloy of CdO and MgO cubic binary oxides, in recent years, some theoretical papers were published showing the interesting properties that this alloy should present. Among them should be emphasised the energetic stability of the rock salt structure in the whole range of concentrations or the band gap energy tunability as a function of Mg content [80–83]. Since then, some experimental work has been carried out. Thus, isolated nanoparticles of the new ternary compound

$\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ in the whole range of Mg content ($0 \leq x \leq 1$) have been grown by using spray pyrolysis technique on r-sapphire substrates [86]. However, in the case of the growth of thin films, the whole range of concentrations is not covered yet. Looking at the literature we can find that by using the spray pyrolysis technique, CdO:Mg polycrystalline layers with a concentration up to 6% of Mg content have been synthesised on glass substrates [84, 85]. Furthermore, Guibin Chen et al. have achieved to deposit polycrystalline and random oriented $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ on microscope glass slides using a radio frequency sputtering system. They did estimate up to 28% of Mg content for the ternary alloy from the XRD peaks shift and using the Vegard's law [87, 88]. Nevertheless, the region of high concentrations of Mg has been less studied in the current literature probably due to intrinsic difficulties in making compatible the different growth conditions for the two binary compounds.

An alloy with a high concentration of Mg should show a big potential for technical applications due to the physical stability, high optical transparency and high secondary electron emission of the MgO [44, 182]. These properties should be present in the alloy in addition to the capabilities generated by the incorporation of Cd in the MgO matrix, e.g. a tuneable high band gap energy that could endow it with a great potential to be developed as a middle and far UV sensor.

Thus, the main goal of this work is to grow layers of the alloy between cadmium and magnesium oxides trying to enlarge as far as possible the concentrations range. To do that we have used both, spray pyrolysis and MOCVD growth techniques to increase the amount of Mg introduced in the CdO structure and to synthesise the Mg rich phase of the alloy. It should be noted that we refer to the Cd-rich and

to the Mg-rich phases of the alloy as $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ and $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ respectively whereas we refer generically to the alloy as CdMgO or MgCdO indistinctly.

MgCdO growth by spray pyrolysis

- By using a fast and low-cost growth technique such as spray pyrolysis one, we can say that it is possible to synthesise the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloy reaching a magnesium incorporation to the CdO lattice up to at. 20.5%, far away of what was achieved in the bibliography using this technique [84, 85].
- By using SEM we can observe the presence of two growth morphologies as a function of deposition conditions. At the CdO samples we have cubic nano-structures, whose size reaches up to 500 nm, and a layer of nano-dots of 10 nm of diameter. When we add Mg to the growth process the density of cubic nano-structures falls until they disappear in the growths with nominal concentrations of 30% of Mg while nano-dots diameter reaches 35 nm.
- This behaviour could be related with the formation of new nucleation points in the growth processes with a high presence of cadmium due to the precipitation of pre-reaction particles during spray. Nano-structures would grow from this new nucleation points. The less cadmium precursor we have, the less prereactions occur and therefore the density of these cubic structures is lower.

- By using different structural characterisation techniques such as XRD, electron diffraction and the acquisition of high-resolution TEM pictures, a progressive variation of the CdO lattice parameter with the Mg incorporation have been observed. Thus, theoretical works predictions [80,81] have been confirmed in the studied range.
- Finally, the obtention of nano-structures of this alloy whose size reaches up to 500 nm, opens the door to the study of the fundamental properties of this new alloy.

At this point in which both, the possibility of growing the ternary compound and the improvement of the experimental results from the bibliography were confirmed, the work was continued by the research group in two parallel lines. On the one hand the group worked on the growth of isolated nanoparticles of this material on R-sapphire substrates covering all the concentrations range using spray pyrolysis technique [86]. On the other hand, as shown below, the growth of layers of this alloy using MOCVD technique has also been studied with the aim of synthesise the Mg-rich phase and expand the range reached in the bibliography.

MgCdO growth by MOCVD

In this section a chronological summary of the work carried out about the growth of MgCdO alloy using MOCVD technique is shown with the main conclusions from the data analysis of the morphological,

structural and compositional characterisation. Thus, the studies about the synthesis of this alloy are grouped in different subsections.

Study of the effect of precursors concentration

- By using MOCVD technique the ternary alloy MgCdO has been deposited on C-sapphire substrates taking MgO growth conditions as a starting point. Precursors flows have been modified varying bubblers pressure and carrier gas flow in order to study the effect of its relative concentration in the morphology and structure of the samples. Growth temperature was set at 500 °C.
- In the XRD patterns we observe two different phases of the alloy when we have a high Cd precursor concentration. On the other hand at low concentrations the samples only have the Mg-rich phase.
- With the SEM we can observe a compact layer and some non-defined shape structures that appear when Cd precursor concentration is increased.
- EDX analysis shows us that these structures have a high Cd concentration while the compact layer is Mg-rich. This fact links with the XRD results: when we have these structures we also have a Cd-rich phase at the diffraction patterns while compact layer is related with the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase.
- When the Cd precursor concentration is increased, more cadmium is incorporated to the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ layer. This fact can

be observed, apart from EDX measurements, in the XRD peaks shift and therefore in the rise of the lattice parameter.

- The Williamson-Hall plot shows how the incorporation of Cd (or Mg) atoms to the MgO (or CdO) lattice increases the microstrain of the structure and therefore its crystalline quality.
- Under the studied conditions up to 15.03% at. percentage of Cd determined by EDX has been incorporated to the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ structure corresponding to a lattice parameter of 4.3220 Å.

Study of the effect of growth temperature

- MgCdO ternary alloy has been deposited on C-sapphire substrates using MOCVD technique. Growth temperature has been modified in order to study its effect on morphology, structure and composition of the samples. Metal-organic precursors ratio $\text{Cd}/(\text{Cd} + \text{Mg})$ was kept at 9.7% at. of Cd. XRD, SEM and EDX have been used to analyse the samples.
- As a function of growth temperature we can observe a shift from a compact layer of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ at high temperatures to a $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ layer at low temperatures.
- At growth temperatures between 450 °C and 500 °C with XRD analysis we can observe that both phases coexist. Thus, as determined by SEM and EDX there is a $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ compact layer and some $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ structures without a defined shape.

- This non-defined morphology of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ structures could be related with the reevaporation process of the CdO that happens when the growth is carried out at high temperatures.
- Growth temperature let us, for a fixed MO precursors ratio, to get different concentrations of the alloy having the Mg-rich and the Cd-rich phases.
- In the Mg-rich phase we can see that the more we reduce growth temperature, the more Cd is incorporated into the MgO lattice. Similar behaviour can be observed in the Cd-rich phase: the more we increase growth temperature, the more Mg is incorporated to the CdO lattice. This fact shows the influence that growth temperature has in the stability and solubility of Cd and Mg ions in the host lattice.
- When both phases are present this behaviour is modified. It seems that there is a competition between them to incorporate more material.
- This competition process between both phases can be explained due to reevaporation process of the CdO at temperatures beyond 400 °C [183]. Thus, at 450 °C we have a Cd-rich phase with a significant reevaporation ratio and at 500 °C with a higher one. This volatility favours the incorporation of Mg atoms and, to a lesser degree, Cd atoms, in the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase.
- In other words:
 - $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase incorporates more Cd atoms when the growth temperature is low due to the lower evaporation of

Cd. At 500 °C, despite the presence of the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ phase, Cd atoms still incorporate to the Mg-rich phase. However, at 450 °C growth conditions favour that $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ phase incorporates a significant amount of Cd reducing its incorporation to the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase.

- On the other hand, regarding Cd-rich phase, when we increase growth temperature, this phase incorporates more Mg atoms. Nevertheless, beyond 450 °C this phase is not able to incorporate more Mg atoms so that they are incorporated to the Mg-rich phase.
- Willimason-Hall plot shows that the vertical coherence length is high enough to not contribute to the widening of the diffraction peaks. However, microstrain is higher in both phases as the Mg (or Cd) atoms incorporate to the CdO (or MgO) lattice.
- The great difference between growth conditions of the MgO and the CdO makes difficult the synthesis of the ternary alloy MgCdO . Thus, the limitation to grow layers with concentrations in the middle range of compositions has been evidenced because as a function of growth conditions what we obtain are the Cd-rich or the Mg-rich phases instead a phase in the middle range of concentrations.

Study of the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ and $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ phases

- The evolution of the properties of the phases has been studied as a function of metal-organic precursors ratio. Mg-rich phase

and Cd-rich phase have been obtained at growth temperatures of 600 °C and 400 °C respectively.

- XRD measurements allow to establish that at 400 °C the main phase is $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$, while at 600 °C we have the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase. That is, under the studied growth conditions the formation of the different phases is determined by the growth temperature regardless the metal-organic precursors ratio.
- Lattice parameters were calculated from the XRD peaks position. In both phases this parameter raises when the Cd precursor concentration is increased.
- With the SEM it can be observed a layer of 115 *nm* of thickness for the $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ phase of the growths at 600 °C. On the other hand, for the growths at 400 °C we can see rougher layers that increase its thickness from 150 *nm* to 240 *nm* when Cd precursor concentration is increased.
- EDX analysis links the XRD results showing how the Cd at. % rises in both phases when its precursor concentration is increased in the growth process.
- Fitting the experimental data to a quadratic function we can see a curve above the Vegard's law like predicted in theoretical works [80–82]. The experimental bowing parameter has been determined to be $b = -0.4490 \text{ nm}$.

Preliminary optical characterisation

- An optical preliminary characterisation has been done on samples with the $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ phase. That is, the samples grown at low temperature.
- By using spectrophotometry, transmittance patterns of the samples have been recorded from which the absorbance patterns have been calculated. In order to determine the optical band gap energy the maximum slope point of the absorbance patterns has been used.
- Thus, the band gap energy rises with the Mg incorporation to the CdO lattice reaching a value up to 2.958 eV. The experimental points show, in the studied range, a linear behaviour.

Apèndix A

Instal·lació nou sistema d'esprai piròlisi

En el marc de treball en el grup de Creixement Cristal·lí del Departament de Física Aplicada de la Universitat de València, es va decidir millorar el sistema d'esprai piròlisi existent per tal de disposar d'un major control en els paràmetres que regeixen els diferents processos de creixement. Com s'ha indicat en la Secció 2.2, amb aquest nou sistema, entre altres, s'ha estudiat el depòsit de capes de ZnMgO [64, 65] o el desenvolupament de dispositius per al sensat de la humitat atmosfèrica i de la intensitat lluminosa basats en capes de ZnO [112]. Així, en aquest apèndix descriurem el procés de disseny i construcció dels diferents elements d'aquest nou sistema d'esprai piròlisi.

A.1 Cabina extractora

L'anterior sistema d'esprai piròlisi, estava situat dintre d'una mànec d'extracció de gasos com les que hi ha en qualsevol laboratori on s'utilitzen productes químics. Amb la idea de disposar d'una cabina exclusiva per al sistema d'esprai, per evitar possibles casos de contaminació de les mostres i garantir així unes condicions òptimes de treball, es va dissenyar i construir una nova cabina extractora.

Com els productes utilitzats en aquest mètode de creixement no són corrosius, a l'hora de fabricar la cabina no existia la necessitat d'utilitzar materials resistents a aquest tipus de productes. Tenint en compte això, i després d'analitzar les possibilitats que oferia el mercat, es va decidir implementar la cabina amb perfil estructural d'alumini i làmines de PETG (*polietilè tereftalat de glicol*) sobre un banc de treball del laboratori.

Per altra banda, les mides de la cabina, s'havien d'adaptar a les condicions de treball. Una cabina molt gran no ens permet un control eficient del flux d'extracció degut al gran volum de gas que s'ha d'extraure, i per contra, una cabina massa menuda ens limitaria la maniobrabilitat dintre d'aquesta a l'hora de treballar amb el sistema. Un altre factor important a l'hora de determinar les mides de la cabina són les dimensions del banc de treball on estarà situada.

Per altra banda, també s'ha de dissenyar la porta de manera que ens permeti un fàcil accés a l'interior de la cabina. En aquest sentit es va optar per una porta d'obertura lateral (mitjançant tres frontisses)

A.1. Cabina extractora

Paràmetre	Valor
Perfil estructural	Secció quadrada: 3 <i>cm</i> de costat
Làmines de PETG	Gruix de 6 <i>mm</i>
Amplada	80 <i>cm</i>
Altura	1 <i>m</i>
Profunditat	70 <i>cm</i>
Altura porta	64 <i>cm</i>
Amplada porta	64 <i>cm</i>

Taula A.1: Dimensions de la cabina d'extracció de gasos del nou sistema d'esprai piròlisi.



Figura A.1: Cabina d'extracció del nou sistema d'esprai piròlisi.

que cobrira la totalitat de l'amplada de la cabina. Les dimensions finals de la cabina d'extracció estan reflectides en la Taula A.1.

Per a implementar el sistema d'extracció pròpiament dit, es va adquirir un extractor "TD 500/150-160 SILENT" i un regulador de velocitat "REB-1" de la marca S&P amb els que es regularà el flux d'extracció en funció de les necessitats de cada experiència.

A.2 Sistema de vaporització

La major part dels esforços per a la millora del sistema d'esprai piròlisi es van centrar en la modificació del sistema vaporitzador, ja que l'anterior sistema, basat en l'efecte Venturi, no permetia un control diferenciat dels fluxos del gas d'arrossegament i de la dissolució precursora. És a dir, el flux del gas d'arrossegament determinava el flux de dissolució precursora vaporitzada sobre les mostres.

Un altre desavantatge de l'anterior sistema d'esprai piròlisi és el mode d'incidència de la dissolució vaporitzada sobre els substrats. La vaporització es realitza des d'una gran distància, aproximadament 40 cm, de forma obliqua principalment per dues raons. En primer lloc, tal i com està configurat aquest sistema, per poder produir l'efecte Venturi necessitem una gran quantitat de flux de gas portador, condició que implica vaporitzar una gran quantitat de dissolució sobre els substrats. És a dir, per poder produir l'efecte Venturi necessari per al funcionament del sistema, necessitem un mínim de flux i per tant és un paràmetre que no podem reduir encara que volguérem. Per reduir aquesta gran

quantitat de flux, les vaporitzacions es fan des d'una gran distància malgastant així molt de material. Cal afegir també que aquesta gran quantitat de flux, produeix també un règim de vaporització turbulent gens desitjable en un procés d'aquestes característiques.

Per altra banda, la incidència obliqua del flux vaporitzat sobre els substrats en sí no és un paràmetre desaconsellable ja que en el creixement de certs materials mitjançant aquest mètode és inclús desitjable. El que és desaconsellable és el fet de no poder configurar el sistema amb una incidència vertical degut a les limitacions d'aquest. En el nostre cas, a l'element vaporitzador de l'anterior sistema d'esprai, fabricat en quars, es produïa en ocasions, la condensació de gotes del material vaporitzat i la seua posterior precipitació. Si l'element vaporitzador es situara verticalment sobre el calefactor, aquest degoteig faria malbé les mostres impeding, així, dur a terme un bon procés de creixement.

Per solucionar aquests inconvenients, que malgrat que no ens impedeixen sintetitzar capes, en el nostre cas de MgCdO , de bona qualitat, si que limiten la versatilitat del sistema de creixement, es va optar per diverses solucions.

Per una banda, per poder configurar el sistema per a realitzar vaporitzacions en vertical i evitar degotejos indesitjables, es va decidir canviar l'element vaporitzador. Així, es va adquirir una pistola injectora "V3" de l'empresa Sagola amb la que a tindrem un control més acurat dels moments d'activació i d'interrupció dels fluxos ja que compta amb un control de dispar mitjançant una vàlvula neumàtica (Figura A.2).

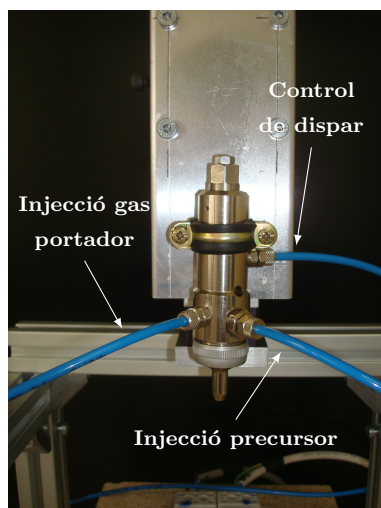


Figura A.2: Element vaporitzador Sagola V3 del nou sistema d'esprai piròlisi.

Per altra banda, per tindre un control independent dels fluxos del gas d'arrossegament i de la dissolució precursora es va optar per introduir un nou element en el sistema: un bomba de xeringa per a controlar el flux del material vaporitzat. És a dir, en compte d'utilitzar l'efecte Venturi per succionar la dissolució precursora, aquesta es subministra a la pistola vaporitzadora des de l'interior d'una xeringa mitjançant l'esmentada bomba. Amb aquesta bomba, que basa el seu funcionament en un xicotet motor pas a pas, tenim un control del volum de dissolució dispensat amb un rang entre els $0,73 \mu\text{l/hr}$ fins els 1257 ml/hr , independentment del flux del gas d'arrossegament.

En la Figura A.3 es pot veure un esquema del funcionament del sistema on, amb aquesta nova configuració, s'ha guanyat en versatilitat i capacitat de control dels diferents paràmetres.

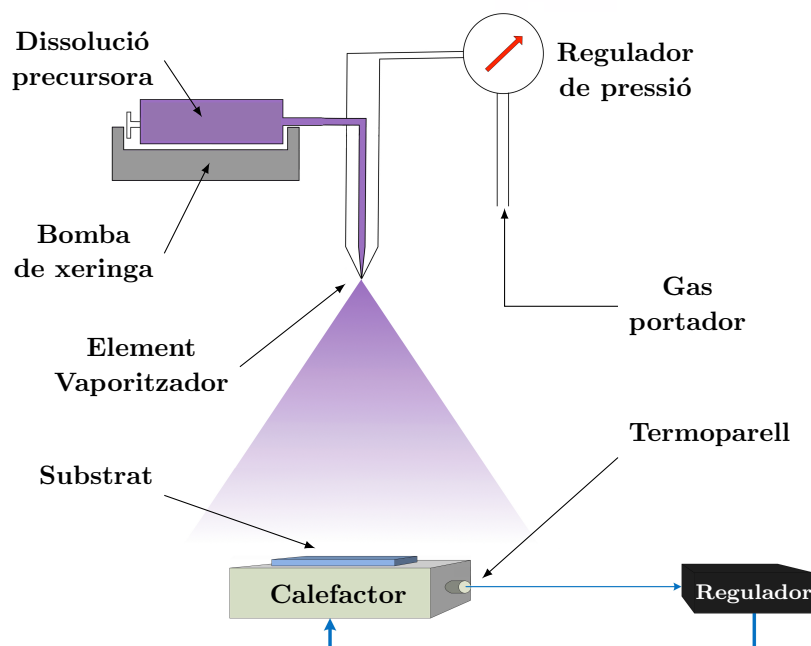


Figura A.3: Esquema del nou sistema d'esprai piròlisi on es mostren els seus principals components.

Com acabem de comentar, la injecció de la dissolució precursora a la pistola vaporitzadora es realitzarà mitjançant la bomba de xeringa. Pel que fa al flux de gas d'arrossegament, aquest serà subministrat des d'una bombona de N_2 de la mateixa manera que fèiem amb el sistema anterior. La pistola vaporitzadora, a més, disposa d'un control de dispar, una vàlvula neumàtica que permet o tanca el pas del flux de dissolució precursora. Aquest dispar de la pistola s'activa introduint un gas a una pressió d'entre 3 i 5 *atm*. Per realitzar aquesta funció s'ha utilitzat el sistema d'aire comprimit del laboratori que, controlat

mitjançant un polsador, ens permetrà obrir i tancar la pistola vaporitzadora, permetent-nos així tindre controlat el pas de dissolució cap al sistema calefactor.

A.3 Estructura i sistema d'escalfament

El sistema d'escalfament està format per una suport d'acer on introduïrem termo-resistències alimentades per uns controladors de temperatura. Aquests controladors, en funció de la lectura que reben dels termoparells situats en el suport d'acer subministraran més o menys potència a les termo-resistències.

Amb la idea de posicionar tots els nous elements en una posició fixa, per tal de dotar el sistema de l'estabilitat necessària per a poder realitzar les diferents experiències, es va abordar el disseny d'una estructura que ens permetera realitzar aquesta tasca amb facilitat.

Per una banda, es van disposar rajoles tèrmiques per a recolzar el sistema d'escalfament i dotar-lo així d'un aïllament tèrmic de la resta de l'estructura. Aquest fet és important ja que el suport d'acer pot arribar a assolir els 700 °C i un contacte directe amb altres peces metàl·liques produiria una gran difusió del calor per l'estructura. Aquesta dissipació tèrmica afectaria, sens dubte, a l'estabilitat de la temperatura i produiria un major consum de potència.

Per altre costat, també s'ha dissenyat una estructura, mitjançant perfil estructural com l'utilitzat per a la fabricació de la cabina, on fixarem la pistola vaporitzadora. Aquesta estructura s'assenta sobre una

A.3. Estructura i sistema d'escalfament

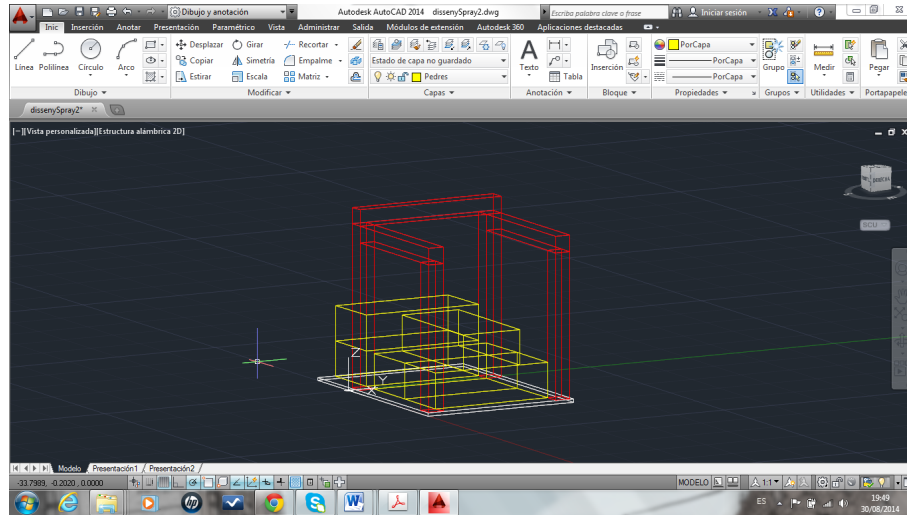


Figura A.4: Captura de pantalla del disseny de l'estructura del nou sistema d'esprai piròlisi.

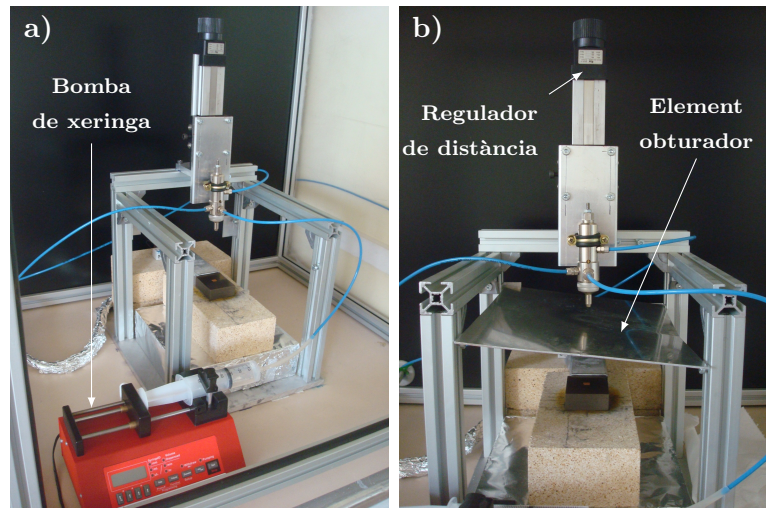


Figura A.5: Nou sistema d'esprai piròlisi: a) vista general i b) detall de l'element obturador.

Apèndix A. Instal·lació d'un nou sistema d'esprai piròlisi

placa d'alumini d'1 *cm* d'espessor. A més, a l'hora de fixar la pistola vaporitzadora a l'estructura, s'ha introduït un element addicional per regular la seua distància al suport d'acer del sistema calefactor, dotant així el sistema d'un altre element de control. Amb aquest regulador podem variar la distancia entre la pistola i el sistema calefactor entre els 9 *cm* i els 19 *cm*.

Per últim, també s'ha disposat una planxa d'alumini a mode d'element obturador (Figura A.5b). Aquest obturador ens permetrà estabilitzar el flux del material precursor abans d'iniciar els creixements. Una vegada estabilitzat el flux, podrem retirar l'obturador iniciant així el creixement en condicions estacionàries.

Apèndix B

Actuacions de millora del sistema MOCVD

Durant el treball per a la realització d'aquesta tesi, han sorgit necessitats d'actuació en els diferents equips utilitzats bé per a la reparació d'avaries, bé per la necessitat de millorar algun aspecte concret del sistema. Aquestes actuacions són d'especial rellevància per la despesa de recursos i temps que comporten. Per aquest motiu s'ha decidit incorporar, en forma d'apèndix, un recull d'una part del treball realitzat sobre l'equip de creixement MOCVD Quantax 226.

Per tal de poder realitzar una exposició clara d'aquestes actuacions, en primer lloc descriurem com estaven configurats els diferents elements del sistema. Així, en la Figura B.1a tenim representat un esquema del sistema original adquirit pel grup de Creixement Cristal·lí de la Universitat de València que disposava únicament d'un reactor.

Com s'observa, hi havia un sistema de refrigeració conjunt per a la tapa del reactor i per al sistema de radiofreqüència que incorporava dos sistemes d'emmagatzematge de l'aigua de refrigeració amb les corresponents bombes hidràuliques. Els següents anys el grup d'investigació va instal·lar un segon reactor per al treball de creixement d'òxids. En aquesta instal·lació es va utilitzar un nou sistema de radiofreqüència que disposava del seu propi sistema de refrigeració amb detector de flux incorporat. Per a la refrigeració de la tapa d'aquest nou reactor es va utilitzar el sistema ja existent de refrigeració de l'aigua (Figura B.1b). A més, els senyals de control dels relés tot o res dels cabalímetres i del sistema ENI de radiofreqüència, i els senyals electrònics de la mesura de la temperatura i control de potència, es van integrar amb la utilització d'uns commutadors per seleccionar un o altre reactor. Aquesta era la configuració del sistema al començament d'aquesta tesi.

B.1 Substitució dels sistemes de refrigeració i radiofreqüència

Amb el temps els dos sensors de cabal tot o res van començar a fer saltar l'alarma del sistema, amb la conseqüent aturada del mateix, per la falta transitòria de flux de refrigeració. Després de realitzar algunes comprovacions, es va arribar a la conclusió que el vell sistema de refrigeració havia perdut potència i no era capaç de proporcionar el cabal mínim exigit pel sistema MOCVD. A més, per altra banda el deteriorament dels components d'electrònica analògica del sistema ENI de radiofreqüència havien inutilitzat aquest equip. Com els sistemes de

B.1. Substitució dels sistemes de refrigeració i radiofreqüència

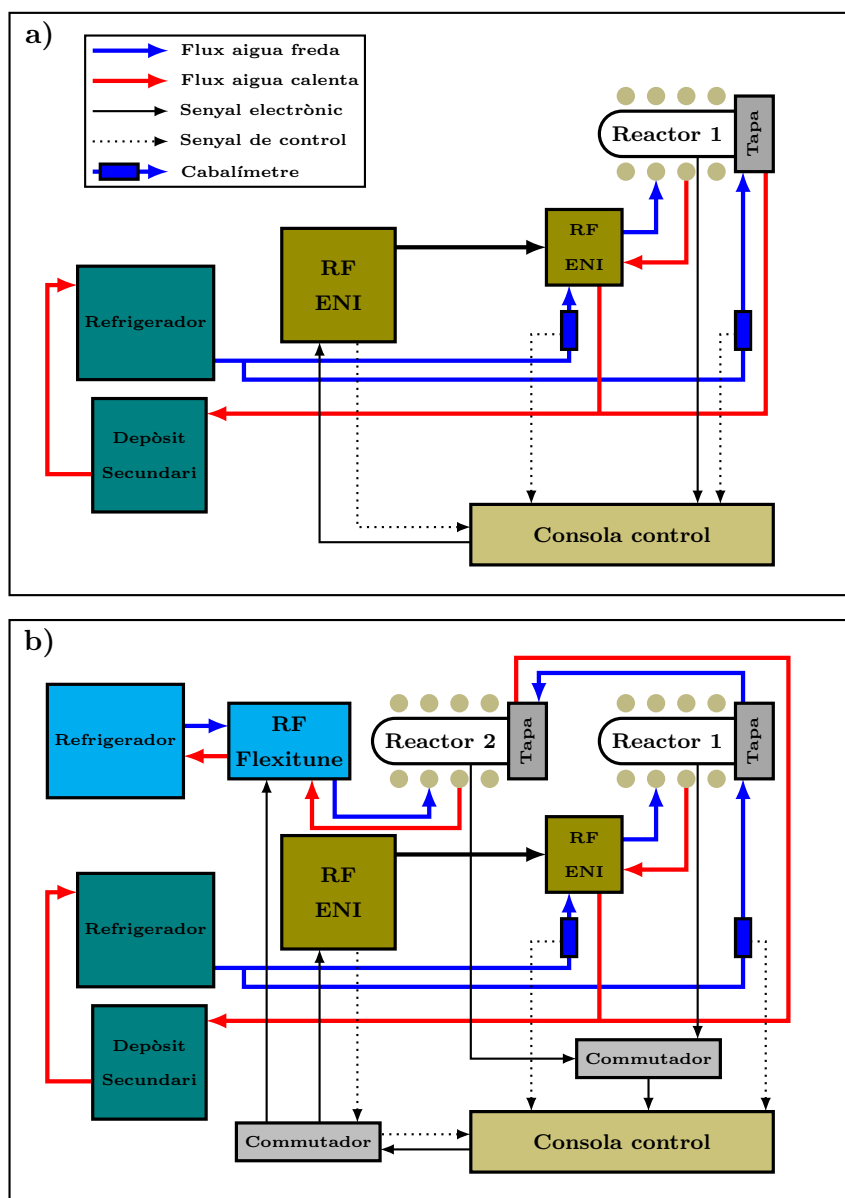


Figura B.1: Esquema del sistema MOCVD Quantax 226 a) original i b) amb un segon reactor afegit pel grup de Creixement Cristal·lí de la Universitat de València.

refrigeració i de radiofreqüència estan entrellaçats, en aquest apartat s'exposen les actuacions dutes a terme per tal de reemplaçar-los.

B.1.1 Substitució del sistema de refrigeració

Cronològicament el primer que es va fer va ser la substitució del sistema de refrigeració per un de nou on es va aprofitar per substituir la tapa del Reactor 2 per una altra amb un sistema de refredament més eficient per tal de poder assolir temperatures de creixement més elevades. Així, es van substituir tots els tubs i connexions de conducció de l'aigua i es va retirar tant el vell sistema refrigerador com el depòsit secundari d'aigua. Amb un nou sistema refrigerador dedicat exclusi-

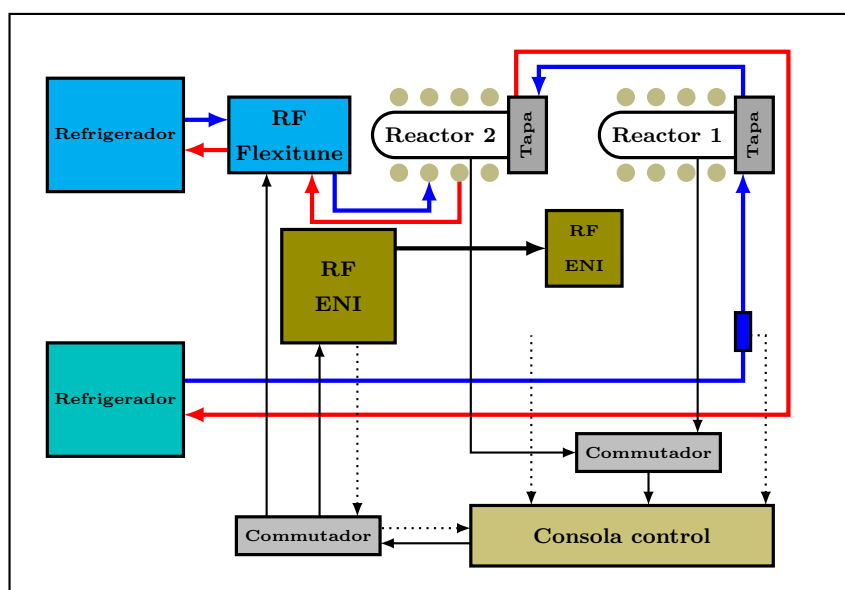


Figura B.2: Esquema del sistema MOCVD Quantax 226 on s'havia substituït el sistema de refrigeració de les tapes dels reactors.

B.1. Substitució dels sistemes de refrigeració i radiofreqüència

vament a la reducció de la temperatura de les tapes, es va mantindre la configuració en sèrie dels dos reactors i es va aïllar el sistema ENI de radiofreqüència (Figure B.2). Com el sistema de control de l'equip MOCVD necessita rebre els senyals de control tot o res dels dos sensors de cabal i s'havia desmuntat el sensor del circuit de refrigeració de la radiofreqüència, es va anular electrònicament aquesta alarma del sistema. Altrament, el senyal de control tot o res del sistema ENI de radiofreqüència, que ens indicava quan estava llest aquest sistema per començar a treballar, es va mantindre, de moment, a través del commutador dels senyals de control dels sistemes RF.

B.1.2 Instal·lació d'un nou sistema de RF

Per a la substitució del vell sistema ENI de radiofreqüència per un altre sistema Flexitune[®], les principals qüestions a tindre en compte van ser la connexió a un circuit de refrigeració i les connexions electròniques amb la consola de comandament del sistema MOCVD. Com pot observar-se en la Figura B.3, en la refrigeració del nou equip Flexitune[®] de RF es va emprar el mateix sistema que l'utilitzat amb l'altre generador. Així, es va connectar el refrigerador als dos equips Flexitune[®] emprant vàlvules manuals per dirigir el flux de refrigeració a un o altre equip. D'aquesta manera tenim un refrigerador per als sistemes de radiofreqüència, i un altre per a les tapes dels reactors.

Per a les connexions elèctriques es va haver d'adaptar el commutador dels senyals entre la consola de control del MOCVD i un dels dos generadors ja que les característiques electròniques de l'ENI no es corresponen amb les del Flexitune[®]. En la Figura B.4a trobem un esquema

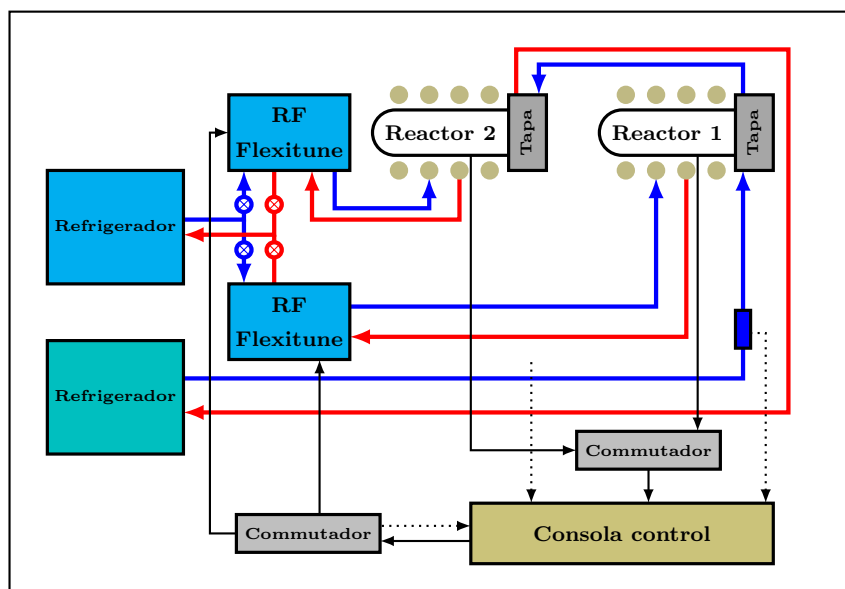


Figura B.3: Esquema del sistema MOCVD Quantax 226 amb els dos generadors de RF Flexitune i el nou sistema de refrigeració.

del commutador original de senyals entre el ENI i el Flexitune®. Com pot observar-se, els senyals entre la consola de control del MOCVD i el sistema ENI tenen una connexió directa, mentre que per al control del Flexitune® és necessari adaptar el senyal amb un amplificador. Amb la instal·lació del nou equip Flexitune® va ser necessària la modificació del commutador per tal d'adaptar el senyal de cadascun dels Flexitune®. Com s'observa en la Figura B.4b, l'amplificador que estava situat després del *switch* en la configuració original (Figura B.4a), s'ha emplaçat abans d'aquest per poder adaptar els senyals d'ambdós equips de radiofreqüència. Finalment, el senyal de control provinent d'un relé tot o res de l'ENI, s'ha simulat introduint un interruptor que s'ha d'accionar manualment i que fa el paper d'aquest relé.

B.1. Substitució dels sistemes de refrigeració i radiofreqüència

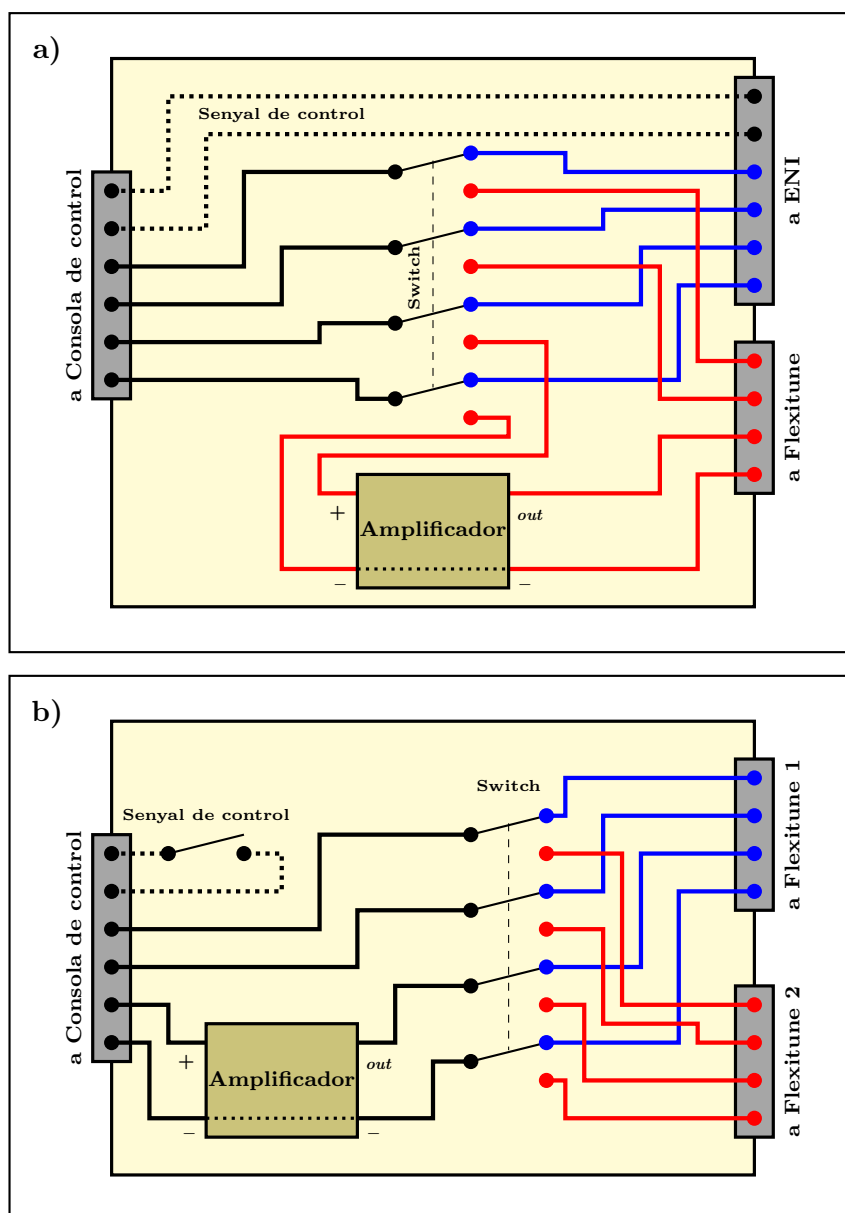


Figura B.4: Esquema del commutador de senyals entre els dos sistemes de RF: a) entre ENI i Flexitune® i b) entre els dos Flexitune®.

B.2 Instal·lació d'un bypass al purificador de H₂

Els últims anys, les retallades econòmiques de l'administració en general, i en concret en els fons destinats a la investigació científica, han obligat els grups de recerca a adaptar-se a aquesta nova situació. En el cas del grup de Creixement Cristal·lí de la Universitat de València la necessitat de reduir costos va conduir, entre altres coses, a un canvi en la configuració del sistema MOCVD en el seu estat en repòs.

En la Figura B.5a tenim representat un esquema de la configuració en repòs del sistema MOCVD on s'hi feia passar un flux d'hidrogen a través de totes les seues línies provinent del purificador. Aquest flux implicava un gran consum de H₂ tot i fixar els fluxos de les línies al mínim amb els MFC. L'ús del purificador és necessari per tal d'obtenir l'hidrogen d'alta puresa que el sistema necessita. Aquest purificador treballa amb una cel·la de pal·ladi a 277 °C que es deteriora amb els canvis de temperatura (quan l'apaguem) o si no hi fem passar H₂. Per tant, com la desconexió del purificador no és una opció, es va buscar una altra solució per tal de reduir el consum d'hidrogen.

Basant-nos en la configuració de l'estat en repòs que tenen en el MOCVD del laboratori del GEMaC a Versalles, es va decidir instal·lar una línia de bypass per evitar el pas de l'hidrogen per l'interior de l'equip MOCVD i reduir així el consum. En la Figura B.5b trobem esquematitzada la configuració actual on s'observa la línia de bypass instal·lada amb un manoreductor i un regulador de flux amb els que, tot i no ser aquest l'estat òptim del sistema, s'ha aconseguit una reducció

B.2. Instal·lació d'un bypass al purificador de H_2

del consum d'hidrogen des dels $16,6 m^3$ cada 3 dies fins els $16,6 m^3$ cada 14 dies. Finalment, per tal de mantindre la estanquitat del sistema MOCVD, també es va instal·lar una vàlvula de tancament a l'eixida del mateix. Així, actualment en l'estat en repòs es tanquen les vàlvules d'entrada i eixida del MOCVD i es fa passar un flux d'hidrogen reduït per la línia de bypass.

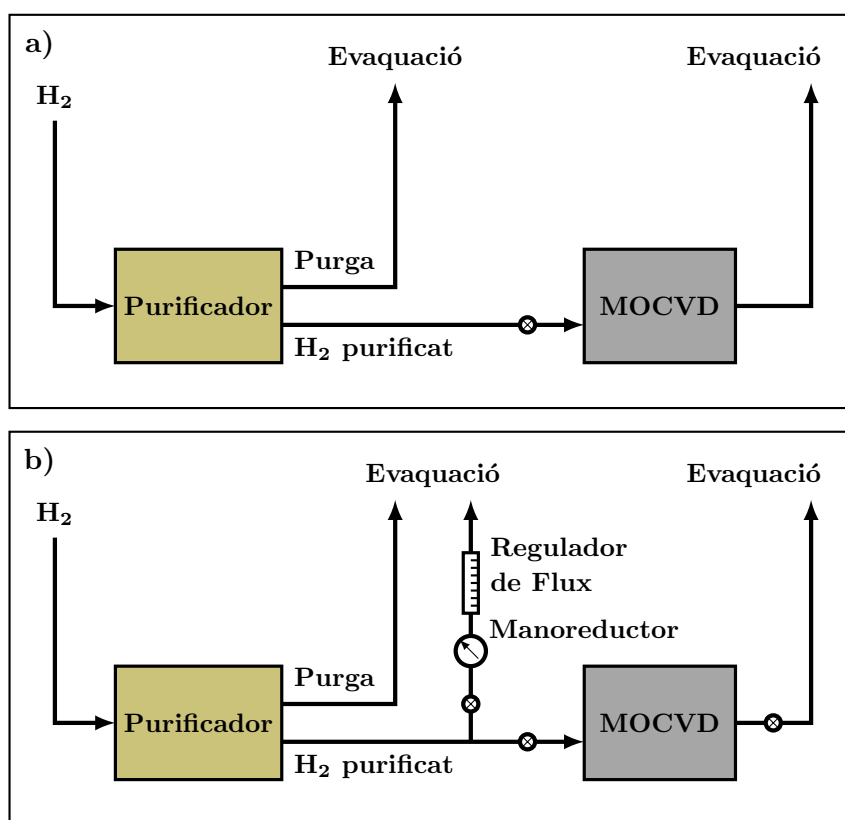


Figura B.5: Esquema del flux d'hidrogen a través del purificador i del sistema MOCVD en l'estat en repòs: **a)** configuració prèvia i **b)** configuració actual.

Bibliografia

- [1] R. S. Westfall. *Never at Rest: A Biography of Isaac Newton*. Cambridge University Press, 1981. (Citat en la pàgina 2.)
- [2] R. H. Bube and E. L. Lind. Photoconductivity of Zinc Selenide Crystals and a Correlation of Donor and Acceptor Levels in II-VI Photoconductors. *Phys. Rev.*, 110:1040–1049, 1958. (Citat en la pàgina 3.)
- [3] R. O. Carlson. Electrical Properties of Mercury Telluride. *Phys. Rev.*, 111:476–478, 1958. (Citat en la pàgina 3.)
- [4] A. Jayaraman, W. Klement, and G. C. Kennedy. Melting and Polymorphic Transitions for Some Group II-VI Compounds at High Pressures. *Phys. Rev.*, 130:2277–2283, 1963. (Citat en la pàgina 3.)
- [5] R. E. Halsted and M. Aven. Photoluminescence of Defect-Exciton Complexes in II-VI Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 14:64–65, 1965. (Citat en la pàgina 3.)
- [6] B. Ray. *II-VI Compounds: International Series of Monographs in The Science of The Solid State*. Pergamon Press, 1969. (Citat en la pàgina 3.)
- [7] N. K. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, L. E. Shelimova, and E. V. Skudnova. *Semiconducting II-VI, IV-VI, and V-VI Compounds*. Springer, 1969. (Citat en la pàgina 3.)
- [8] H. E. Ruda, editor. *Widegap II-VI Compounds for Opto-electronic Applications*. Springer, 1992. (Citat en la pàgina 3.)
- [9] S. J. C. Irvine, A. Stafford, M. U. Ahmed, P. Prete, and R. Berrigan. MOVPE of II-VI materials. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 35(2):177 – 206, 1997. (Citat en la pàgina 3.)

Bibliografia

- [10] M. Gao, S. Kirstein, H. Möhwald, A. L. Rogach, A. Kornowski, A. Eychmüller, and H. Weller. Strongly Photoluminescent CdTe Nanocrystals by Proper Surface Modification. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(43):8360–8363, 1998. (Citat en la pàgina 3.)
- [11] R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, and A. Nurmikko. Optical properties of manganese-doped nanocrystals of ZnS. *Phys. Rev. Lett.*, 72:416–419, 1994. (Citat en la pàgina 3.)
- [12] M. C. Phillips, M. W. Wang, J. F. Swenberg, J. O. McCaldin, and T. C. McGill. Proposal and verification of a new visible light emitter based on wide band gap II-VI semiconductors. *Applied Physics Letters*, 61(16):1962–1964, 1992. (Citat en la pàgina 3.)
- [13] M. A. Hines and P. Guyot-Sionnest. Bright UV-Blue Luminescent Colloidal ZnSe Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(19):3655–3657, 1998. (Citat en la pàgina 3.)
- [14] Q. Wu, M. Litz, and X.-C. Zhang. Broadband detection capability of ZnTe electro-optic field detectors. *Applied Physics Letters*, 68(21):2924–2926, 1996. (Citat en la pàgina 3.)
- [15] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, and H. Cheng. Blue-green laser diodes. *Applied Physics Letters*, 59(11):1272–1274, 1991. (Citat en la pàgina 3.)
- [16] J. Britt and C. Ferekides. Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency. *Applied Physics Letters*, 62(22):2851–2852, 1993. (Citat en la pàgina 3.)
- [17] T. L. Chu and S. S. Chu. Thin film II-VI photovoltaics. *Solid-State Electronics*, 38(3):533 – 549, 1995. (Citat en la pàgina 3.)
- [18] A. Ashrafi and C. Jagadish. Review of zincblende ZnO: Stability of metastable ZnO phases. *J. Appl. Phys.*, 102:071101, 2007. (Citat en la pàgina 4.)
- [19] Y. Ding, Z. L. Wang, T. Sun, and J. Qiu. Zinc-blende ZnO and its role in nucleating wurtzite tetrapods and twinned nanowires. *Applied Physics Letters*, 90:153510, 2007. (Citat en la pàgina 4.)
- [20] J. A. Sans, A. Segura, F. J. Manjón, B. Marí, A. Muñoz, and M. J. Herrera-Cabrera. Optical properties of wurtzite and rock-salt ZnO under pressure. *Microelectronics Journal*, 36:928 – 932, 2005. (Citat en la pàgina 4.)
- [21] A. Dal Corso, M. Posternak, R. Resta, and A. Baldereschi. *Ab initio* study of piezoelectricity and spontaneous polarization in ZnO. *Physical Review B*, 50:10715, 1994. (Citat en la pàgina 4.)
- [22] R. Agrawal and H. D. Espinosa. Giant Piezoelectric Size Effects in Zinc Oxide and Gallium Nitride Nanowires. A First Principles Investigation. *Nano Letters*, 11(2):786–790, 2011. PMID: 21241064. (Citat en la pàgina 4.)

- [23] Z. L. Wang and J. Song. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays. *Science*, 312(5771):242–246, 2006. (Citat en la pàgina 4.)
- [24] M.-H. Zhao, Z.-L. Wang, and S. X. Mao. Piezoelectric Characterization of Individual Zinc Oxide Nanobelt Probed by Piezoresponse Force Microscope. *Nano Letters*, 4(4):587–590, 2004. (Citat en la pàgina 4.)
- [25] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.-J. Cho, and H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98:041301, 2005. (Citat en les pàgines 6 i 7.)
- [26] O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook*. Springer, 2004. (Citat en les pàgines 6, 8, 9, 10, 182 i 185.)
- [27] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G. M. Kalvius, D. W. Mitchell, T. P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, and M. P. Pasternak. Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Phys. Rev. B*, 53:11425–11438, 1996. (Citat en la pàgina 6.)
- [28] R. H. Lamoreaux, D. L. Hildenbrand, and L. Brewer. High Temperature Vaporization Behavior of Oxides II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd, and Hg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 16(3):419–443, 1987. (Citat en la pàgina 6.)
- [29] G. F. Neumark, I. L. Kuskovsky, and H. Jiang, editors. *Wide bandgap light emitting materials and devices*. Wiley Online Library, 2007. (Citat en la pàgina 6.)
- [30] A. Mang, K. Reimann, and St. Rubenacke. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid State Communications*, 94(4):251 – 254, 1995. (Citat en la pàgina 6.)
- [31] Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys.: Condens. Matter*, 16:R829–R858, 2004. (Citat en la pàgina 7.)
- [32] J. C. Boettger and A. B Kunz. *Ab initio* energy bands for CdO. *Phys. Rev. B*, 27:1359–1362, 1983. (Citat en la pàgina 8.)
- [33] ICDD card No. 00-005-0640. (Citat en les pàgines 8, 111, 113, 130, 142, 157, 159, 165 i 174.)
- [34] F. P. Koffyberg. Thermoreflectance spectra of CdO: Band gaps and band-population effects. *Phys. Rev. B*, 13:4470–4476, 1976. (Citat en les pàgines 8 i 185.)
- [35] R Chandiramouli and BG Jeyaprakash. Review of CdO thin films. *Solid State Sciences*, 16:102–110, 2013. (Citat en la pàgina 7.)

Bibliografia

- [36] R. A. Ismail and O. A. Abdulrazaq. A new route for fabricating CdO/c-Si heterojunction solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91:903 – 907, 2007. (Citat en la pàgina 9.)
- [37] M. Ortega, G. Santana, and A. Morales-Acevedo. Optoelectronic properties of CdO/Si photodetectors. *Solid-State Electronics*, 44:1765 – 1769, 2000. (Citat en la pàgina 9.)
- [38] R.R. Salunkhe and C.D. Lokhande. Effect of film thickness on liquefied petroleum gas (LPG) sensing properties of SILAR deposited CdO thin films. *Sensors and Actuators B*, 129:345 – 351, 2008. (Citat en la pàgina 9.)
- [39] M. Ocampo, A. M. Fernandez, and P. J. Sebastian. Transparent conducting CdO films formed by chemical bath deposition. *Semiconductor Science Technology*, 8:750 – 751, 1993. (Citat en la pàgina 9.)
- [40] M. Zaien, A. Hmood, N.M. Ahmed, and Z. Hassan. Growth and characterization of different structured CdO using a vapor transport . *Materials Letters*, 102 - 103:12 – 14, 2013. (Citat en la pàgina 9.)
- [41] M. C. Martínez-Tomás, J. Zúñiga-Pérez, P. Vennéguès, O. Tottereau, and V. Muñoz-Sanjosé. X-ray and transmission electron microscopy characterization of twinned CdO thin films grown on a-plane sapphire by metalorganic vapour phase epitaxy. *Applied Physics A*, 88(1):61–64, 2007. (Citat en la pàgina 9.)
- [42] O. Vigil, F. Cruz, A. Morales-Acevedo, G. Contreras-Puente, L. Vaillant, and G. Santana. Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis . *Materials Chemistry and Physics*, 68:249 – 252, 2001. (Citat en la pàgina 9.)
- [43] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S. K. Narayandass, K. Sekar, and C. P. Girija Vallabhan. Characterization of transparent conducting CdO films deposited by spray pyrolysis. *Semiconductor Science and Technology*, 9(10):1827, 1994. (Citat en la pàgina 9.)
- [44] C. Thiandoume, A. Lussou, P. Galtier, and V. Sallet. Metal organic vapour phase epitaxy of MgO films grown on c-plane Sapphire. *Journal of Crystal Growth*, 311(19):4371 – 4373, 2009. (Citat en les pàgines 9, 11, 127, 136, 157 i 202.)
- [45] A. Moses Ezhil Raj, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja. Fabrication techniques and material properties of dielectric MgO thin films—A status review. *Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2(2):92 – 113, 2010. (Citat en les pàgines 10, 11, 106, 110 i 157.)
- [46] ICDD card No. 00-045-0946. (Citat en les pàgines 10, 113, 138, 142, 157, 159 i 165.)
- [47] R. C. Whited, C. J. Flaten, and W. C. Walker. Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. *Solid State Communications*, 13(11):1903 – 1905, 1973. (Citat en la pàgina 10.)

- [48] T. C. Zhang, V. Venkatachalapathy, A. Y. Azarov, M. Trunk, A. Galeckas, and A. Y. Kuznetsov. MgZnO synthesis employing weak oxidants for accurate Mg incorporation control. *Journal of Crystal Growth*, 333(1):66–69, 2011. (Citat en la pàgina 11.)
- [49] Y. Nieda, M. Suzuki, A. Nakamura, J. Temmyo, G. Tabares, A. Kurtz, M. Lopez, J. M. Ulloa, A. Hierro, and E. Muñoz. Wurtzite $\text{Zn}_{1-y}(\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x})_y\text{O}$ quaternary systems for photodiodes in visible spectral range. *Journal of Crystal Growth*, 449:27 – 34, 2016. (Citat en les pàgines 11 i 201.)
- [50] L.K. Wang, Z.G. Ju, C.X. Shan, J. Zheng, B.H. Li, Z.Z. Zhang, B. Yao, D.X. Zhao, D.Z. Shen, and J.Y. Zhang. Epitaxial growth of high quality cubic MgZnO films on MgO substrate. *Journal of Crystal Growth*, 312(7):875 – 877, 2010. (Citat en les pàgines 11 i 201.)
- [51] A. Mohanta and R. K. Thareja. Photoluminescence study of ZnCdO alloy. *Journal of Applied Physics*, 103(2):024901, 2008. (Citat en les pàgines 11 i 201.)
- [52] S. Sadofev, S. Blumstengel, J. Cui, J. Puls, S. Rogaschewski, P. Schäfer, and F. Henneberger. Visible band-gap ZnCdO heterostructures grown by molecular beam epitaxy. *Applied Physics Letters*, 89(20):201907, 2006. (Citat en les pàgines 11, 15 i 201.)
- [53] S. Rajappan-Achary, S. Agouram, J. F. Sánchez-Royo, M. López-Ponce, J. M. Ulloa, E. Muñoz, A. Hierro, and V. Muñoz-Sanjosé. Self-assembled $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ quantum dots ($0 \leq x \leq 1$) on different substrates using spray pyrolysis methodology. *CrystEngComm*, 15:182–191, 2013. (Citat en les pàgines 12, 13 i 103.)
- [54] S. Han, Y. K. Shao, Y. M. Lu, P. J. Cao, W. J. Liu, Y. X. Zeng, F. Jia, and D. L. Zhu. Growth of (1 1 1) and (2 0 0) orientation cubic MgZnO thin films under different oxygen flow rate by PLD method and its difference in element composition and optical absorption characteristics. *Materials Research Bulletin*, 64:76 – 81, 2015. (Citat en la pàgina 12.)
- [55] Y. Ogawa and S. Fujihara. Band-gap modification and tunable blue luminescence of wurtzite $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films. *physica status solidi (a)*, 202(9):1825–1828, 2005. (Citat en la pàgina 12.)
- [56] C. Thiandoume, A. Lussan, P. Galtier, and V. Sallet. Temperature dependence of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ films grown on c-plane sapphire by metal organic vapor phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 312(9):1529 – 1533, 2010. (Citat en la pàgina 12.)
- [57] J. Falson, Y. Kozuka, M. Uchida, J. H. Smet, T. Arima, A. Tsukazaki, and M. Kawasaki. MgZnO/ZnO heterostructures with electron mobility exceeding $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. *Scientific Reports*, 6(26598), 2016. (Citat en la pàgina 12.)
- [58] S.-H. Park and D. Ahn. Spontaneous and piezoelectric polarization effects in wurtzite ZnO/MgZnO quantum well lasers. *Applied Physics Letters*, 87(25):253509, 2005. (Citat en la pàgina 12.)

Bibliografia

- [59] L. K. Wang, Z. G. Ju, J. Y. Zhang, J. Zheng, D. Z. Shen, B. Yao, D. X. Zhao, Z. Z. Zhang, B. H. Li, and C. X. Shan. Single-crystalline cubic MgZnO films and their application in deep-ultraviolet optoelectronic devices. *Applied Physics Letters*, 95(13):131113, 2009. (Citat en la pàgina 12.)
- [60] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, and Y. Segawa. $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ as a II–VI widegap semiconductor alloy. *Applied Physics Letters*, 72(19):2466–2468, 1998. (Citat en la pàgina 12.)
- [61] S. Choopun, R. D. Vispute, W. Yang, R. P. Sharma, T. Venkatesan, and H. Shen. Realization of band gap above 5.0 eV in metastable cubic-phase $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloy films. *Applied Physics Letters*, 80(9):1529–1531, 2002. (Citat en la pàgina 12.)
- [62] X. Wang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, and Q. Guo. Lower temperature growth of single phase MgZnO films in all Mg content range. *Journal of Alloys and Compounds*, 627:383 – 387, 2015. (Citat en la pàgina 13.)
- [63] X. Wang, K. Saito, T. Tanaka, M. Nishio, T. Nagaoka, M. Arita, and Q. Guo. Energy band bowing parameter in MgZnO alloys. *Applied Physics Letters*, 107(2):022111, 2015. (Citat en la pàgina 13.)
- [64] M. Lopez-Ponce, A. Hierro, V. Marín-Borrás, G. Tabares, A. Kurtz, S. Albert, S. Agouram, V. Muñoz-Sanjosé, E. Muñoz, and J. M. Ulloa. Optical properties of ZnMgO films grown by spray pyrolysis and their application to UV photodetection. *Semiconductor Science and Technology*, 30(10):105026, 2015. (Citat en les pàgines 13, 33 i 211.)
- [65] V. Marín-Borràs. PhD thesis, Facultat de Física, Universitat de València, 2017. (Citat en les pàgines 13, 33 i 211.)
- [66] D. M. Detert, S. H. M. Lim, K. Tom, A. V. Luce, A. Anders, O. D. Dubon, K. M. Yu, and W. Walukiewicz. Crystal structure and properties of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys across the full composition range. *Applied Physics Letters*, 102(23):232103, 2013. (Citat en les pàgines 14 i 15.)
- [67] K. Sakurai, T. Kubo, D. Kajita, T. Tanabe, H. Takasu, S. Fujita, and S. Fujita. Blue Photoluminescence from ZnCdO Films Grown by Molecular Beam Epitaxy. *Japanese Journal of Applied Physics*, 39(11B):L1146, 2000. (Citat en la pàgina 14.)
- [68] Th. Gruber, C. Kirchner, R. Kling, F. Reuss, A. Waag, F. Bertram, D. Forster, J. Christen, and M. Schreck. Optical and structural analysis of ZnCdO layers grown by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Applied Physics Letters*, 83(16):3290–3292, 2003. (Citat en la pàgina 14.)
- [69] M. Tortosa, M. Mollar, and B. Marí. Synthesis of ZnCdO thin films by electrodeposition. *Journal of Crystal Growth*, 304(1):97 – 102, 2007. (Citat en la pàgina 14.)

- [70] I. Shteplyuk, V. Khranovskyy, G. Lashkarev, V. Khomyak, A. Ievtushenko, V. Tkach, V. Lazorenko, I. Timofeeva, and R. Yakimova. Microstructure and luminescence dynamics of ZnCdO films with high Cd content deposited on different substrates by DC magnetron sputtering method. *Applied Surface Science*, 276:550 – 557, 2013. (Citat en la pàgina 14.)
- [71] Y. Caglar, M. Caglar, S. Ilican, and A. Ates. Morphological, optical and electrical properties of cdzno films prepared by sol-gel method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6):065421, 2009. (Citat en la pàgina 14.)
- [72] J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjosé, M. Lorenz, G. Benndorf, S. Heitsch, D. Spemann, and M. Grundmann. Structural characterization of a-plane $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.085$) thin films grown by metal-organic vapor phase epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 99(2):023514, 2006. (Citat en la pàgina 14.)
- [73] J. Zúñiga-Pérez. ZnCdO: Status after 20 years of research. *Materials Science in Semiconductor Processing*, DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2016.12.002>, 2016. (Citat en la pàgina 15.)
- [74] J. Ishihara, A. Nakamura, S. Shigemori, T. Aoki, and J. Temmyo. $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ systems with visible band gaps. *Applied Physics Letters*, 89(9):091914, 2006. (Citat en la pàgina 15.)
- [75] D. M. Detert, K. B. Tom, C. Battaglia, J. D. Denlinger, S. H. N. Lim, A. Javey, A. Anders, O. D. Dubon, K. M. Yu, and W. Walukiewicz. Fermi level stabilization and band edge energies in $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. *Journal of Applied Physics*, 115(23):233708, 2014. (Citat en la pàgina 15.)
- [76] Y. Chen, S. Zhang, W. Gao, F. Ke, J. Yan, B. Saha, C. Ko, J. Suh, B. Chen, J. W. Ager III, W. Walukiewicz, R. Jeanloz, and J. Wu. Pressure-induced structural transition of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. *Applied Physics Letters*, 108(15):152105, 2016. (Citat en la pàgina 15.)
- [77] M. Lopez-Ponce, A. Nakamura, M. Suzuki, J. Temmyo, S. Agouram, M. C. Martínez-Tomás, V. Muñoz-Sanjosé, P. Lefebvre, J. M. Ulloa, E. Muñoz, and A. Hierro. VIS-UV ZnCdO/ZnO multiple quantum well nanowires and the quantification of Cd diffusion. *Nanotechnology*, 25(25):255202, 2014. (Citat en la pàgina 15.)
- [78] S. Chackrabarti, R.A. Zargar, S. Joseph, M. Arora, A. Aziz, and A.K. Hafiz. Realization of structural and optical properties of CdZnO composite coated films for photovoltaic cell applications. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, 127(20):9966 – 9973, 2016. (Citat en la pàgina 15.)
- [79] W. E. Mahmoud and A. A. Al-Ghamdi. Synthesis of CdZnO thin film as a potential candidate for optical switches. *Optics & Laser Technology*, 42(7):1134 – 1138, 2010. (Citat en la pàgina 15.)

Bibliografia

- [80] B. Amin, I. Ahmad, M. Maqbool, N. Ikram, Y. Saeed, A. Ahmad, and S. Arif. Generalized gradient calculations of structural, electronic and optical properties of $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ oxides. *Journal of Alloys and Compounds*, 493:212 – 218, 2010. (Citat en les pàgines 16, 125, 127, 180, 181, 191, 194, 198, 201, 204 i 209.)
- [81] U. Paliwal, T. Bredow, and K. B. Joshi. Structural properties of $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ alloys. *AIP Conference Proceedings*, 1447(1):1037–1038, 2012. (Citat en les pàgines 16, 125, 127, 181, 191, 194, 198, 201, 204 i 209.)
- [82] K. B. Joshi, U. Paliwal, K. L. Galav, D. K. Trivedi, and T. Bredow. Study of $\text{Mg}_x\text{Cd}_{1-x}\text{O}$ applying density functional theory: Stability, structural phase transition and electronic properties. *Journal of Solid State Chemistry*, 204:367 – 372, 2013. (Citat en les pàgines 16, 127, 180, 181, 191, 198, 201 i 209.)
- [83] Y. Z. Zhu, G. D. Chen, H. Ye, A. Walsh, C. Y. Moon, and S.-H. Wei. Electronic structure and phase stability of MgO , ZnO , CdO , and related ternary alloys. *Phys. Rev. B*, 77:245209, 2008. (Citat en les pàgines 16, 127 i 201.)
- [84] F. Atay, I. Akyuz, S. Kose, E. Ketenci, and V. Bilgin. Optical, structural and surface characterization of CdO:Mg films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22:492 – 498, 2011. (Citat en les pàgines 17, 98, 102, 124, 127, 194, 202 i 203.)
- [85] M. Vigneshwaran, R. Chandiramouli, B. G. Jeyaparakash, and D. Balamurugan. Physical Properties of Spray Deposited Mg Doped CdO Thin Films. *Journal of Applied Sciences*, 12:1754–1757, 2012. (Citat en les pàgines 17, 102, 124, 127, 194, 202 i 203.)
- [86] S. Rajappan-Achary, S. Agouram, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé. Growth and characterization of self-assembled $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 1$) nanoparticles on r -sapphire substrates. *CrystEngComm*, 16:8969–8976, 2014. (Citat en les pàgines 17, 125, 202 i 204.)
- [87] G. Chen, K. M. Yu, L. A. Reichertz, and W. Walukiewicz. Material properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ Transparent Conductors. In *2013 IEEE 39th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, pages 1105–1109, 2013. (Citat en les pàgines 18, 127 i 202.)
- [88] G. Chen, K. M. Yu, L. A. Reichertz, and W. Walukiewicz. Material properties of $\text{Cd}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$ alloys synthesized by radio frequency sputtering. *Applied Physics Letters*, 103(4), 2013. (Citat en les pàgines 18, 127 i 202.)
- [89] N.B. Chen and C.H. Sui. Recent progress in research on $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ alloys. *Materials Science and Engineering: B*, 126(1):16 – 21, 2006. (Citat en la pàgina 19.)
- [90] K. Yamamoto, M. Adachi, T. Tawara, H. Gotoh, A. Nakamura, and J. Temmyo. Synthesis and characterization of ZnCdO/ZnO multiple quantum wells by remote-plasma-enhanced MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 312(9):1496 – 1499, 2010. (Citat en la pàgina 19.)

- [91] G. B. Stringfellow. Basic Principles of Organometallic Vapor Phase Epitaxy. Technical report, Office of Naval Research, 1992. (Citat en la pàgina 23.)
- [92] D. N. Montenegro, S. Agouram, M. C. Martínez-Tomás, C. Llorens, C. Reig, and V. Muñoz-Sanjosé. Crystal growth of ZnO micro and nanostructures by PVT on c-sapphire and amorphous quartz substrates. *Physics Procedia*, 8:121 – 125, 2010. (Citat en la pàgina 24.)
- [93] S. J. C. Ellis, D. M. and Irvine. MOCVD of highly conductive CdO thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(6):369–372, 2004. (Citat en la pàgina 24.)
- [94] A. El-Shaer, A. Che Mofor, A. Bakin, M. Kreye, and A. Waag. High-quality ZnO layers grown by MBE on sapphire. *Superlattices and Microstructures*, 38(4 - 6):265 – 271, 2005. (Citat en la pàgina 24.)
- [95] C.H. Bhosale, A.V. Kambale, A.V. Kokate, and K.Y. Rajpure. Structural, optical and electrical properties of chemically sprayed CdO thin films. *Materials Science and Engineering: B*, 122(1):67 – 71, 2005. (Citat en la pàgina 24.)
- [96] T. Abukawa, S. Sato, and Y. Matsuoka. Characterization of epitaxial MgO growth on Si(001) surface. *Surface Science*, 604:1614 – 1618, 2010. (Citat en la pàgina 24.)
- [97] Kyocera. Proveïdor substrats de safir: www.kyocera.com. (Citat en la pàgina 25.)
- [98] ICDD card No. 00-010-0173. (Citat en les pàgines 25, 111 i 142.)
- [99] E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov, and V. Pishchik. *Properties of Sapphire*, pages 55–176. Springer US, Boston, MA, 2009. (Citat en la pàgina 25.)
- [100] E. A. Soares, M. A. Van Hove, C. F. Walters, and K. F. McCarty. Structure of the $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ surface from low-energy electron diffraction: Al termination and evidence for anomalously large thermal vibrations. *Phys. Rev. B*, 65:195405, Apr 2002. (Citat en la pàgina 25.)
- [101] J. Guo, D. E. Ellis, and D. J. Lam. First-principles calculation of the electronic structure of sapphire: Bulk states. *Phys. Rev. B*, 45:3204–3214, 1992. (Citat en la pàgina 25.)
- [102] J. Zúñiga-Pérez, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé. X-ray characterization of CdO thin films grown on a-, c-, r- and m-plane sapphire by metalorganic vapour phase-epitaxy. *physica status solidi (c)*, 2(3):1233 – 1238, 2005. (Citat en les pàgines 26 i 132.)
- [103] J. B. Mooney and S. B. Radding. Spray Pyrolysis Processing. *Annual Review of Materials Science*, 12(1):81–101, 1982. (Citat en les pàgines 28 i 29.)
- [104] L. Filipovic, S. Selberherr, G. C. Mutinati, E. Brunet, S. Steinhauer, A. Köck, J. Teva, J. Kraft, J. Siegert, and F. Schrank. Methods of simulating thin film deposition using spray pyrolysis techniques. *Microelectronic Engineering*, 117:57 – 66, 2014. (Citat en la pàgina 28.)

Bibliografia

- [105] R. Ayouchi, F. Martin, D. Leinen, and J.R. Ramos-Barrado. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. *Journal of Crystal Growth*, 247(3–4):497 – 504, 2003. (Citat en la pàgina 28.)
- [106] S. Agouram, M. J. Bushiri, D. M. Montenegro, C. Reig, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjósé. Synthesis and characterization of ZnO nano and micro structures grown by low temperature spray pyrolysis and vapor transport. *J Nanosci Nanotechnol.*, 12(8):6792–9, 2012. (Citat en la pàgina 28.)
- [107] D. Perednis and L. J. Gauckler. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. *Journal of Electroceramics*, 14(2):103–111, 2005. (Citat en les pàgines 28 i 29.)
- [108] P. S. Patil. Versatility of chemical spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*, 59(3):185 – 198, 1999. (Citat en les pàgines 29 i 31.)
- [109] F. Paraguay D., W. Estrada L., D.R. Acosta N., E. Andrade, and M. Miki-Yoshida. Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 350(1–2):192 – 202, 1999. (Citat en la pàgina 29.)
- [110] N. Kamoun, H. Bouzouita, and B. Rezig. Fabrication and characterization of Cu₂ZnSnS₄ thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Thin Solid Films*, 515(15):5949 – 5952, 2007. Proceedings of Symposium O on Thin Film Chalcogenide Photovoltaic Materials, {EMRS} 2006 ConferenceEMRS 2006 Symposium O. (Citat en la pàgina 29.)
- [111] Z. Wu, M. Okuya, and S. Kaneko. Spray pyrolysis deposition of zinc ferrite films from metal nitrates solutions. *Thin Solid Films*, 385(1–2):109 – 114, 2001. (Citat en la pàgina 29.)
- [112] L. M. Guia. Disseny, fabricació i verificació d'un prototip de microdispositiu per a capes primes nano-estructurades. Technical report, Escola Tècnica Superiors d'Enginyeria, Universitat de València, 2014. (Citat en les pàgines 33 i 211.)
- [113] G. B. Stringfellow. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. Academic Press, 1989. (Citat en les pàgines 34 i 52.)
- [114] R. M. Biefeld, D. D. Koleske, and J. G. Cederberg. 3 - The Science and Practice of Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE). In Thomas F. Kuech, editor, *Handbook of Crystal Growth (Second Edition)*, Handbook of Crystal Growth, pages 95 – 160. North-Holland, Boston, second edition, 2015. (Citat en la pàgina 34.)
- [115] T. R. Scott, G. King, and J. M. Wilson. UK Patent 778.383.8, 1954. (Citat en la pàgina 34.)
- [116] W. Miederer, G. Ziegler, and R. Dotzer. German Patent 1.176.102, 1962. (Citat en la pàgina 34.)
- [117] W. Miederer, G. Ziegler, and R. Dotzer. US Patent 3,226,270, 1963. (Citat en la pàgina 34.)

Bibliografia

- [118] H. M. Manasevit and W. I. Simpson. The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials: I. Epitaxial Gallium- V Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(12):1725–1732, 1969. (Citat en la pàgina 34.)
- [119] H. M. Manasevit and W. I. Simpson. The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials: II. II - VI Compounds. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(4):644–647, 1971. (Citat en la pàgina 34.)
- [120] H. M. Manasevit. The Use of Metal-Organics in the Preparation of Semiconductor Materials: III. Studies of Epitaxial III - V Aluminum Compound Formation Using Trimethylaluminum. *Journal of The Electrochemical Society*, 118(4):647–650, 1971. (Citat en la pàgina 34.)
- [121] H.M. Manasevit. The use of metalorganics in the preparation of semiconductor materials: Growth on insulating substrates. *Journal of Crystal Growth*, 13:306 – 314, 1972. (Citat en la pàgina 34.)
- [122] M. A. Herman, W. Richter, and H. Sitter. *Epitaxy: Physical Principles and Technical Implementation*. Springer, 2004. (Citat en les pàgines 34, 35 i 46.)
- [123] I. Mora Seró. *Crecimiento de compuestos II-VI mediante la técnica MOCVD: Aplicación al crecimiento de CdTe, HgTe y $Hg_{1-x}Cd_xTe$* . PhD thesis, Facultat de Física, Universitat de València, 2004. (Citat en les pàgines 35 i 38.)
- [124] J. L. Zilko. 4 - metal organic chemical vapor deposition: Technology and equipment. In Krisna Seshan, editor, *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*, pages 151 – 203. William Andrew Publishing, Norwich, NY, 2001. (Citat en les pàgines 35 i 52.)
- [125] J. Zúñiga-Pérez. Crecimiento de CdTe sobre zafiro: Método MOCVD. Master's thesis, Facultat de Física, Universitat de València, 2003. (Citat en les pàgines 35 i 38.)
- [126] A.J. Clayton, A.A. Khandekar, T.F. Kuech, N.J. Mason, M.F. Robinson, S. Watkins, and Y. Guo. Growth of AlN by vectored flow epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 298:328 – 331, 2007. Thirteenth International Conference on Metal Organic Vapor Phase Epitaxy (ICMOVPE XIII). (Citat en la pàgina 36.)
- [127] D. W. Shaw. Mechanisms in Vapour Epitaxy of Semiconductors. In C. H. L. Goodman, editor, *Crystal Growth. Theory and Techniques*, volume 1. Springer, 1974. (Citat en les pàgines 36 i 38.)
- [128] R. Tena-Zaera, J. Zúñiga-Pérez, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé. Numerical study of the ZnO growth by MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 264(1 - 3):237 – 245, 2004. (Citat en la pàgina 40.)

Bibliografia

- [129] T. C. Zhang and A. Y. Kuznetsov. Surface/strain energy balance controlling preferred orientation in CdZnO films. *Journal of Applied Physics*, 110(5):053512, 2011. (Citat en la pàgina 41.)
- [130] B. B. Burton, D. N. Goldstein, and S. M. George. Atomic Layer Deposition of MgO Using Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium and H₂O. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5):1939–1946, 2009. (Citat en la pàgina 41.)
- [131] S. Ito, M. Sumiya, M. Mieno, and H. Koinuma. Growth of Mg_xZn_{1-x}O film by MOCVD equipped laser heating system. *Materials Science and Engineering: B*, 173(1–3):11 – 13, 2010. (Citat en la pàgina 41.)
- [132] W. Fan, P. R Markworth, T. J. Marks, and R. P. H. Chang. Growth of atomically flat homoepitaxial magnesium oxide thin films by metal-organic chemical vapor deposition. *Materials Chemistry and Physics*, 70(2):191 – 196, 2001. (Citat en la pàgina 41.)
- [133] D. C. Kim, B. H. Kong, C. H. Ahn, and H. K. Cho. Characteristics improvement of metalorganic chemical vapor deposition grown MgZnO films by MgO buffer layers. *Thin Solid Films*, 518(4):1185 – 1189, 2009. (Citat en la pàgina 41.)
- [134] Horiba. Funcionament MFC: www.horiba.com. (Citat en la pàgina 44.)
- [135] MKS. Factors de correcció dels MFC: www.mksinst.com. (Citat en la pàgina 45.)
- [136] R. J. Betsch. Parametric analysis of control parameters in MOCVD. *Journal of Crystal Growth*, 77(1-3):210 – 218, 1986. (Citat en les pàgines 46 i 53.)
- [137] J. M. Smith, H.C. Van Ness, and M.M. Abbot. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill, 6 edition, 2000. (Citat en la pàgina 49.)
- [138] R. Perry and D. W. Green. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 8 edition, 2007. (Citat en la pàgina 49.)
- [139] A. C. Jones and M. L. Hitchman. Overview of Chemical Vapour Deposition. In Anthony C. Jones and Michael L. Hitchman, editors, *Chemical Vapour Deposition: Precursors, Processes and Applications*, chapter 1. Royal Society of Chemistry, 2009. (Citat en la pàgina 50.)
- [140] Y. Kuniya, Y. Deguchi, and M. Ichida. Physicochemical properties of dimethylzinc, dimethylcadmium and diethylzinc. *Applied Organometallic Chemistry*, 5(4):337–348, 1991. (Citat en la pàgina 50.)
- [141] G. Carta, N. El Habra, L. Crociani, G. Rossetto, P. Zanella, A. Zanella, G. Paolucci, D. Barreca, and E. Tondello. CVD of MgO Thin Films from Bis(methylcyclopentadienyl) Magnesium. *Chemical Vapor Deposition*, 13(4):185–189, 2007. (Citat en la pàgina 52.)

Bibliografia

- [142] SAFC. Proveïdor de marterials metal·lorgànics: www.sigma-aldrich.com. (Citat en la pàgina 52.)
- [143] J. E. Ayers. *Heteroepitaxy of Semiconductors: Theory, Growth, and Characterization*. CRC Press, 2007. (Citat en la pàgina 52.)
- [144] D. D. Koleske, J. R. Creighton, S. R. Lee, M. H. Crawford, G. Thaler, K. C. Cross, and J. A. Knapp. Issues Associated with the Metalorganic Chemical Vapor Deposition of ScGaN and YGaN Alloys. Technical Report SAND2009-4419, Sandia National Laboratories, 2009. (Citat en la pàgina 52.)
- [145] PubChem. Open Chemistry Database: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> per al DMCD i el (MCp)₂Mg. (Citat en la pàgina 52.)
- [146] LookChem. Look for Chemicals: www.lookchem.com. (Citat en la pàgina 52.)
- [147] Strem. Proveïdor de marterials metal·lorgànics: <https://secure.strem.com>. (Citat en la pàgina 52.)
- [148] MolBase. Chemical e-commerece platform: www.molbase.com. (Citat en la pàgina 52.)
- [149] BocSci. Proveïdor de marterials metal·lorgànics: www.bocsci.com. (Citat en la pàgina 52.)
- [150] ChemSpider. Search and share chemistry: www.chemspider.com. (Citat en la pàgina 52.)
- [151] W. Zhou and Z. L. Wang, editors. *Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*. Springer-Verlag, 2007. (Citat en la pàgina 64.)
- [152] S. Hofmann. *Auger- and X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Materials Science*. Springer-Verlag, 2013. (Citat en la pàgina 64.)
- [153] *Scanning Electron Microscope* — Wikipedia, the Free Encyclopedia , 2013. (Citat en la pàgina 66.)
- [154] Richard Haight, Frances M. Ross, and James B. Hannon, editors. *Handbook of Instrumentation and Techniques for Semiconductor Nanostructure Characterization*. World Scientific, 2012. (Citat en la pàgina 68.)
- [155] D. E. Newbury, D. C. Joy, P. Echlin, C. E. Fiori, and J. Goldstein. *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Plenum Press, 1986. (Citat en la pàgina 68.)
- [156] D. B. Willimas and C. B. Carter. *Transmission Elctron Microscopy*. Springer, 2009. (Citat en la pàgina 70.)
- [157] B. Fultz and J. M. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer, 2nd edition, 2002. (Citat en les pàgines 71 i 74.)

Bibliografia

- [158] C. Evans, R. Brundle, and S. Wilson. *Encyclopedia of Materials Characterization*. Butterworth-Heinemann, 1992. (Citat en la pàgina 74.)
- [159] B. K. Agarwal. *X-ray Spectroscopy*. Springer-Verlag, 1991. (Citat en la pàgina 74.)
- [160] J. C. Russ, M. A. Frs, R. Kiessling, and J. Charles. *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*. Elsevier Ltd., 1984. (Citat en la pàgina 74.)
- [161] U. Pietsch, V. Holy, and T. Baumbach. *High-Resolution X-ray Scattering. From thin films to lateral nanostructures*. Springer, 2nd edition, 2004. (Citat en la pàgina 77.)
- [162] B. D. Cullity and S. R. Stock. *Elements of X-ray diffraction*. Prentice Hall, 3rd edition, 2001. (Citat en les pàgines 78, 79, 80 i 81.)
- [163] A. D. Krawitz. *Introduction to diffraction in materials science and engineering*. John Wiley & Sons, 2001. (Citat en la pàgina 81.)
- [164] [Llei de Bragg — Viquipèdia, l'Enciclopèdia Lliure](#) , 2015. (Citat en la pàgina 82.)
- [165] A. W. Burton, K. Ong, T. Rea, and I. Y. Chan. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation: A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1–2):75 – 90, 2009. (Citat en la pàgina 86.)
- [166] G.K Williamson and W.H Hall. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, 1(1):22 – 31, 1953. (Citat en la pàgina 87.)
- [167] M. A. Moram and M. E. Vickers. X-ray diffraction of III-nitrides. *Reports on Progress in Physics*, 72(3):036502, 2009. (Citat en la pàgina 89.)
- [168] K. V. Shalimova. *Física de los Semiconductores*. Editorial Mir Moscou, 1975. (Citat en la pàgina 98.)
- [169] C. T. Chi, I.C. Cheng, and J.Z. Chen. Bandgap tuning of MgZnO in flexible transparent n+-ZnO:Al/n-MgZnO/p-CuAlOx:Ca diodes on polyethylene terephthalate substrates. *Journal of Alloys and Compounds*, 544:111 – 114, 2012. (Citat en la pàgina 101.)
- [170] J. Huso, J. L. Morrison, H. Che, J. P. Sundararajan, W. J. Yeh, D. McIlroy, T. J. Williams, and L. Bergman. ZnO and MgZnO Nanocrystalline Flexible Films: Optical and Material Properties. *Journal of Nanomaterials*, 2011(ID 691582):7, 2011. (Citat en la pàgina 101.)
- [171] J. R. Bakke, C. Hägglund, H. Joon Jung, R. Sinclair, and S. F. Bent. Atomic layer deposition of CdO and Cd_xZn_{1-x}O films. *Materials Chemistry and Physics*, 140:465 – 471, 2013. (Citat en la pàgina 101.)

- [172] R.K. Gupta, M. Cavas, and F. Yakuphanoglu. Structural and optical properties of nanostructure CdZnO films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95:107 – 113, 2012. (Citat en la pàgina 101.)
- [173] S. Rajappan-Achary, S. Agouram, C. Reig, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjosé. Self-Assembled Zinc Oxide Quantum Dots Using Spray Pyrolysis Methodology. *Crystal Growth & Design*, 11(9):3790–3801, 2011. (Citat en la pàgina 103.)
- [174] J. Zúñiga-Pérez. *Crystal growth and characterization of II-VI oxides thin films*. PhD thesis, Facultat de Física, Universitat de València, 2005. (Citat en les pàgines 103 i 130.)
- [175] S. Rajappan-Achary, S. Agouram, J. F. Sanchez-Royo, M. C. Martinez-Tomas, and V. Munoz-SanJose. One-step growth of isolated CdO nanoparticles on r-sapphire substrates by using the spray pyrolysis methodology. *RSC Adv.*, 4:23137–23144, 2014. (Citat en la pàgina 103.)
- [176] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, and M. Meléndez-Lira. Effect of the substrate temperature and acidity of the spray solution on the physical properties of F-doped ZnO thin films deposited by chemical spray. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 71(1):61 – 71, 2002. (Citat en la pàgina 104.)
- [177] S. Pavithra, D. Balamurugan, R. Pandeewari, and B.G. Jeyaprakash. CTAB and acetic acid effect in the nanocrystallite growth of spray deposited CdO thin films. *Superlattices and Microstructures*, 75:435 – 444, 2014. (Citat en la pàgina 104.)
- [178] T. L. Vigo and G. F. Danna. US Patent 5,656,037, 1997. (Citat en la pàgina 104.)
- [179] A. Moses Ezhil Raj, L. C. Nehru, M. Jayachandran, and C. Sanjeeviraja. Spray pyrolysis deposition and characterization of highly (100) oriented magnesium oxide thin films. *Crystal Research and Technology*, 42(9):867–875, 2007. (Citat en la pàgina 104.)
- [180] O. Stryckmans, T. Segato, and P.H. Duvigneaud. Formation of MgO films by ultrasonic spray pyrolysis from β -diketonate. *Thin Solid Films*, 283(1-2):17 – 25, 1996. (Citat en les pàgines 106 i 110.)
- [181] J. M. Bian, X. M. Li, T. L. Chen, X. D. Gao, and W. D. Yu. Preparation of high quality MgO thin films by ultrasonic spray pyrolysis. *Applied Surface Science*, 228(1-4):297 – 301, 2004. (Citat en les pàgines 106 i 110.)
- [182] J. H. Lee, J. H. Eun, S. G. Kim, S. Y. Park, M. J. Lee, and H. J. Kim. Hydration behavior of MgO single crystals and thin films. *Journal of Materials Research*, 18:2895–2903, 2003. (Citat en les pàgines 127 i 202.)
- [183] A. Huerta-Barberà, L. M. Guia, O. Klymov, V. Marín-Borràs, M. C. Martínez-Tomás, J. Tamayo-Arriola, A. Kurtz, M. Montes Bajo, E. Muñoz, A. Hierro, and V. Muñoz-Sanjosé. MOCVD growth of CdO very thin films: Problems and ways of solution. *Applied Surface Science*, 385:209 – 215, 2016. (Citat en les pàgines 132, 159, 169, 189 i 207.)

Bibliografia

- [184] J-H. Boo, S-B. Lee, K-S. Yu, W. Koh, and Y. Kim. Growth of magnesium oxide thin films using single molecular precursors by metal–organic chemical vapor deposition. *Thin Solid Films*, 341(1–2):63 – 67, 1999. (Citat en la pàgina 134.)
- [185] M. M. Sung, C. Kim, C. G. Kim, and Y. Kim. Epitaxial growth of MgO films on Si(1 1 1) by metal organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, 210(4):651 – 654, 2000. (Citat en la pàgina 134.)
- [186] C. Thiandoume, V. Sallet, A. Lussan, and P. Galtier. Metal Organic Vapor Phase Epitaxy Growth of MgO, ZnO, and $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$. *AIP Conference Proceedings*, 1119(1):246–246, 2009. (Citat en la pàgina 136.)
- [187] L. M. Guia, V. Sallet, C. Sartel, M. C. Martínez-Tomás, and V. Muñoz-Sanjósé. Growth and characterization of $\text{Mg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ thin films. *Physica Status Solidi (c)*, 13(7-9):452–455, 2016. (Citat en la pàgina 138.)
- [188] J. Zúñiga-Pérez, C. Munuera, C. Ocal, and V. Muñoz-Sanjósé. Structural analysis of CdO layers grown on r-plane sapphire by metalorganic vapor-phase epitaxy. *Journal of Crystal Growth*, 271(1 - 2):223 – 228, 2004. (Citat en la pàgina 159.)